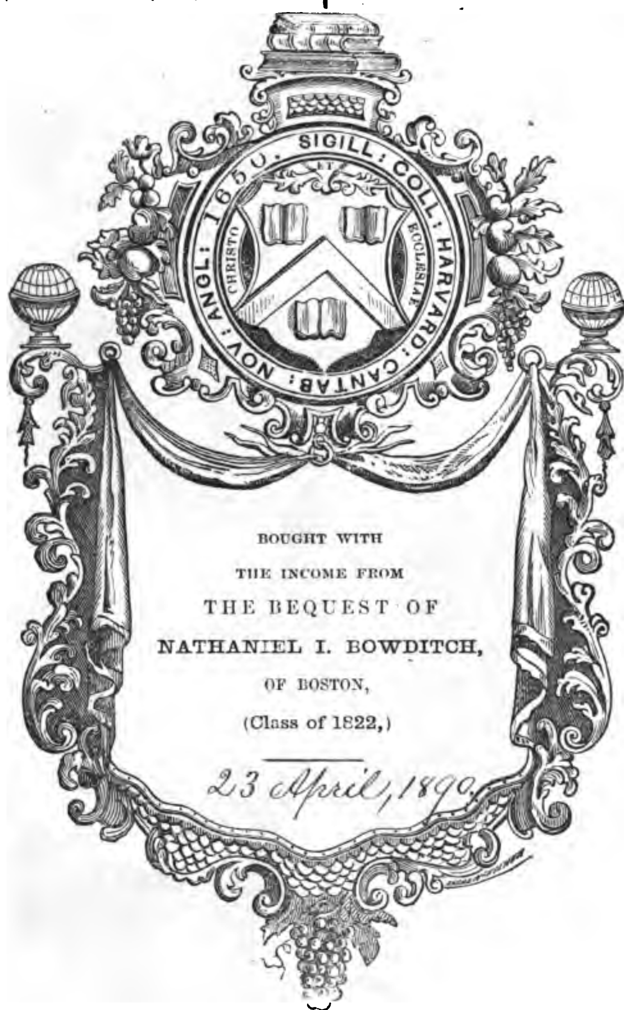

SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE

GRUNDRISS

der

Pharmaceutischen Maassanalyse.

GRUNDRISS

der

Pharmaceutischen Maassanalyse.

Mit Berücksichtigung

einiger handelschemischen und hygienischen Analysen.

Von

Dr. Ewald Geissler.

Mit 35 in den Text gedruckten Holzschnitten.



Berlin.

Verlag von Julius Springer.

1884.

VORREDE.

Die Hauptaufgabe des vorliegenden kleinen Werkes soll die sein, als Hülfsmittel bei der Ausführung der von der Pharmacopoea Germanica editio altera, vorgeschriebenen titrimetrischen Prüfungen zu dienen, gleichzeitig aber an der Hand dieser Operationen solche Pharmaceuten, welche wenig oder gar nicht mit der Maassanalyse vertraut sind, in dieselbe einzuführen. Es sind deshalb die officinellen volumetrischen Bestimmungen nicht schematisch behandelt, sondern sie sind als wissenschaftliche Versuche aufgefasst und dem entsprechend beschrieben und gruppirt worden. Aus diesem Grunde ist auch der „Allgemeine Theil“ verhältnissmässig ausführlich behandelt und mit Abbildungen reichlich versehen worden, und ferner der Darlegung der allgemeinen Regeln bei der Maassanalyse wie bei der quantitativen Analyse überhaupt besondere Sorgfalt zugewandt worden.

Soll das Werkchen für Unterrichtszwecke benutzt werden, so empfehle ich, dasselbe in der im Buche eingehaltenen Reihenfolge durchzunehmen, es wird dann vom leichteren zum schwereren fortgeschritten. Eine Uebersicht giebt das Inhaltsverzeichniss.

Soll dasselbe nur als Hülfsmittel bei Ausführung maassanalytischer Bestimmungen benützt werden, so ermöglicht das ausführliche Register schnelle Orientirung. Ich bemerke noch, dass die Beschreibung jeder Analyse nur auf Grund entsprechender, in meinem Laboratorium angestellter Versuche erfolgt ist.

Dresden, December 1883.

E. Geissler.

Inhalts-Verzeichniss.

Anhang.

Die Anwendung der Maassanalyse, deren Einführung und Ausbildung wir zum grossen Theile Friedrich Mohr verdanken, ermöglicht in sehr vielen Fällen, quantitative Bestimmungen chemischer Präparate schneller und selbst genauer auszuführen, als dies mit Hülfe der Gewichtsanalyse möglich ist.

Der Grund hierfür liegt darin, dass bei maassanalytischen Bestimmungen die gesuchten Verbindungen nicht wie bei der Gewichtsanalyse abzuscheiden, abzufiltriren, auszuwaschen und zu wägen sind, sondern dass nur zu ermitteln ist, welche Menge einer Lösung von bekanntem Gehalt erforderlich ist, um den zu bestimmenden Körper in eine neue Verbindung überzuführen.

Je nach der Art und Weise, in welcher diese Umsetzung vor sich geht, unterscheidet man einzelne Gruppen von maassanalytischen Bestimmungen; diejenigen, welche von der Pharmakopöe verlangt werden, sind Sättigungsanalysen, Oxydations- und Reductionsanalysen, und Fällungsanalysen. Es sind mit diesen drei alle grösseren Gruppen der Maassanalyse vertreten.

Die Genauigkeit der maassanalytischen Bestimmungen ist im Allgemeinen abhängig von genau justirten Maassgefässen und deren richtiger Handhabung, von sorgfältig eingestellten und controlirten Titerflüssigkeiten und von der Schärfe, mit welcher die sogenannte Endreaction erkannt zu werden vermag; im Speciellen von der Art und Weise, in welcher der den einzelnen Methoden zu Grunde liegende Process verläuft, und der Beobachtung der Regeln, nach welchen derselbe durchgeführt werden muss. Demzufolge ist das zu besprechende Material zu scheiden in einen allgemeinen und in einen speciellen Theil.

Allgemeiner Theil.

Maassgefässe.

Die Maassgefässe sind Büretten, Pipetten, Maasskolben und Maasscylinder.

Büretten.

Die Büretten scheiden sich nach der Art ihrer Construction in zwei grosse Hauptklassen, in Ausfluss- und Ausgussbüretten. Von den letzteren giebt es eine Anzahl verschiedener Formen, während sich die Ausflussbüretten hauptsächlich nur durch die Art und Weise, in welcher der Verschluss derselben bewirkt wird, unterscheiden als Quetschhahn- und als Glashahnbüretten.

Fig. 1.



Bei den Quetschhahnbüretten wird der Verschluss bewirkt durch ein Stückchen Kautschukschlauch, welches über das untere, etwas angeschwellte Ende der Bürette gezogen und durch einen Quetschhahn zusammengepresst ist. (Fig. 1.)

Die kleine, in das andere Ende des Kautschukschlauches eingeschobene Glasröhre dient zur Regelung des Ausflusses.

Auf die Beschaffenheit des Quetschhahnes ist einige Aufmerksamkeit zu verwenden. Federt derselbe zu stark, so drückt er die Wände des Kautschukschlauches so sehr zusammen, dass sie aneinanderkleben und den Durchfluss der Flüssigkeit nach dem Oeffnen des Hahnes nicht oder nur ruckweise gestatten, wodurch leicht Luftblasen in die Bürette gelangen, auch drückt ein solcher Quetschhahn den Kautschuk sehr bald entzwei, so

dass derselbe oft erneuert werden muss.*) Federt der Quetschhahn aber nicht genug, so kann, auch wenn derselbe geschlossen ist, Flüssigkeit aus der Bürette austropfen. Es ist deshalb nothwendig, von Quetschhähnen einen kleinen Vorrath zu halten, um je nach Durchmesser und Wandstärke des benutzten Kautschukschlauchs ein passendes Exemplar aussuchen zu können. Von den verschiedenen Formen der Quetschhähne, deren hauptsächlichste in Figur 2, 3 und 4 abgebildet sind, ist nach meiner

Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.



Ansicht Fig. 2, der zuerst von Mohr construirte Hahn, am empfehlenswerthesten, besonders wenn derselbe recht lange Schenkel hat (in der Figur sind dieselben etwas kurz ausgefallen), so dass er sich nicht schon bei leisem Drucke ganz öffnen kann. Fig. 3 federt leicht zu stark, drückt auch, wie schon aus der Abbildung zu entnehmen, den Kautschukschlauch etwas schräg zusammen. Fig. 4, durch eine Schraubvorrichtung verschliessbar, hat den Vortheil, dass man durch Einstellen der Schraube ein mehr oder weniger scharfes Zusammenpressen der Quetschhahnschenkel auch im Zustande der Ruhe beliebig bewirken kann, aber den Nachtheil sehr unbequemer Handhabung beim Titriren selbst; es ist kaum möglich, diesen Quetschhahn mit einer Hand sicher zu dirigiren.

Fig. 5.



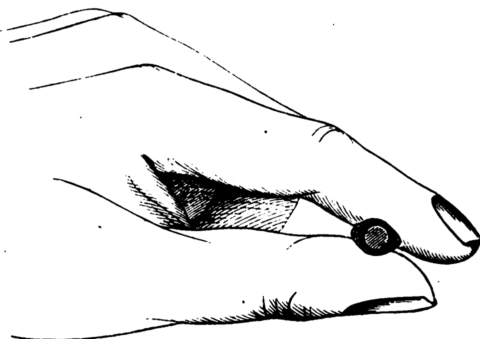
Wird eine Quetschhahnbürette nicht öfter, alle paar Tage, gebraucht, so thut man am besten, dieselbe nach jedesmaliger Benutzung ganz zu entleeren und den Quetschhahn abzustreifen.

Statt durch einen Quetschhahn kann man den Kautschukschlauch, welcher Bürette und Ausflussspitze verbindet, auch durch ein passendes Stückchen Glasstab

*) Man kann dem letzteren Uebelstande in etwas dadurch begegnen, dass man um den Kautschukschlauch da, wo er vom Quetschhahn berührt wird, einen Streifen Papier legt.

verschliessen, Fig. 5. Drückt man auf den Glasstab mit Daumen und Zeigefinger in der in Fig. 6 dargestellten Weise, so bildet der Kautschukschlauch eine Falte und es kann Flüssigkeit aus der Bürette ausfliessen. Dieser Verschluss ist wohl sehr einfach und billig herzustellen, um jedoch bald grössere, bald kleinere Tropfen mittelst desselben aus der Bürette herauszulassen, ist eine ziemliche Uebung erforderlich.

Fig. 6.

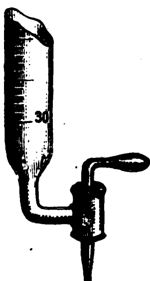


Die Glashahnbüretten haben den Vortheil, dass man sie zu jeglicher Flüssigkeit benützen kann, was bei den Quetschhahnbüretten, des Kautschuks halber, nicht der Fall ist, dagegen den Nachtheil, dass sie theurer und zerbrechlicher sind als diese. Die zweckmässigere Form ist die in Fig. 7 abgebildete, diese sogenannten Schwanenhalshähne schliessen sehr gut und sind genau zu handhaben, so dass man bei nur einiger Uebung bequem kleinere oder grössere Tropfen, oder einen ganzen Strahl abfliessen lassen kann. Alle übrigen Formen der Glashähne stehen diesen Schwanenhälsen bedeutend nach, insbesondere die in Fig. 8 abgebildete. Bei diesem Glashahn muss man während des Titrirens immer auf der Hut sein, den Glaskern nicht aus Unvorsichtigkeit etwas herauszuziehen, wodurch Tropfen an der Seite austreten, die der Analyse zum Theil verloren gehen; trotz aller Vorsicht passirt dies nicht eben selten.

Fig. 8.



Fig. 7.



Bei solchen Flüssigkeiten, welche Fett nicht angreifen, ist es zweckmässig, behufs dichteren Verschlusses, die Kerne der Glashähne mit etwas Talg zu bestreichen.

Zur Befestigung der Ausflussbüretten dienen entweder einfache hölzerne Stative, Fig. 9, oder elegante Bürettenhalter aus

Fig. 9.

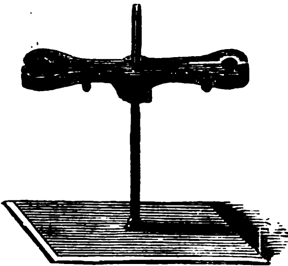


Fig. 11.

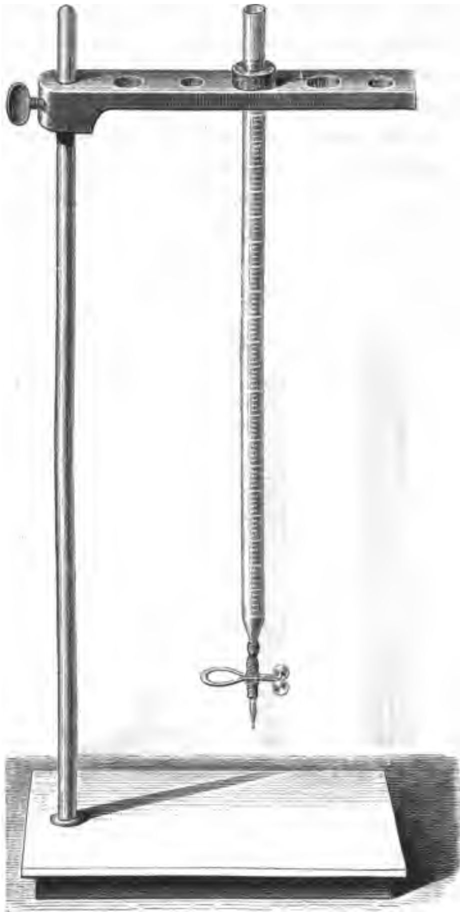
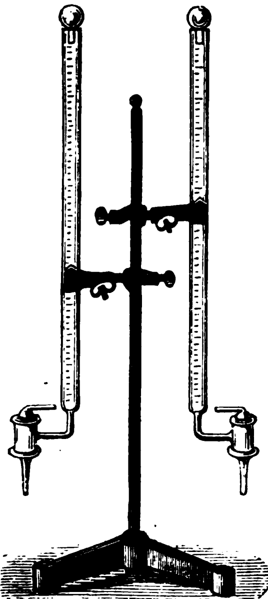


Fig. 10.

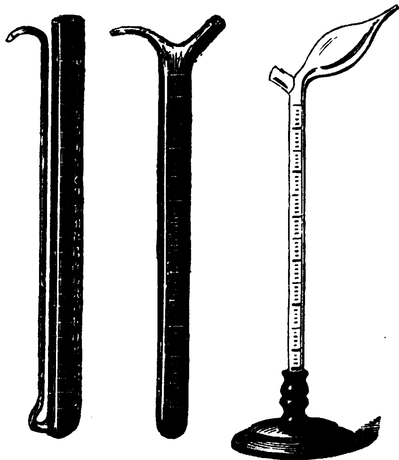


Eisen und Messing, Fig. 10. Man kann die Büretten auch aufhängen, wie in Fig. 11.

Die sogenannten Bürettenetageren, welche eine ganze Anzahl Büretten aufnehmen können, möchte ich nicht empfehlen, da bei Benützung derselben nur zu leicht eine Verwechselung der einzelnen Büretten vorkommt.

Die Ausgussbüretten haben mannigfache Vorzüge vor den soeben besprochenen Büretten: Sie können, weil sie ganz aus Glas sind, zu jeder Flüssigkeit benützt werden, ohne dabei so theuer und zerbrechlich zu sein, wie die Glashahnbüretten, man gebraucht für dieselben kein besonderes Gestell, weil sie sich auf einem Holzfuss befinden, und sie sind, falls sie nur gereinigt sind, jederzeit zum Gebrauch fertig, man braucht sich nicht erst zu vergewissern, ob die Hähne schliessen; dieselben haben aber sämmtlich den Nachtheil, dass sich mit ihnen weder so bequem, noch wohl auch so genau arbeiten lässt, als mit den Ausflussbüretten.

Fig. 12. Fig. 13. Fig. 14.



Die Figuren 12, 13 u. 14 zeigen einige der gebräuchlichsten Ausgussbüretten; ein Holzfuss, wie er in Fig. 14 mit abgebildet ist, gehört zu allen solchen Büretten. Fig. 12 ist die ursprüngliche *Gay-Lussac*'sche Bürette, die erste Giessbürette, welche überhaupt construirt worden ist. Sie ist in mannigfachen Modificationen zu haben, z. B. ist das dünnere Rohr, welches sich auf der Abbildung aussen an der Bürette befindet, in dieselbe hineingelegt worden, da es aussen sehr leicht abbricht. Ferner versieht man wohl diese Bürette auch mit einem Kork und einem durch denselben hindurchgehenden gebogenen Glasrohr, gleich dem Blaserohr einer Spritzflasche. Hierdurch wird dieselbe in eine Blasebürette umgewandelt, man kann dieselbe beim Arbeiten vor sich auf den Tisch stellen, das Glasrohr in den Mund nehmen und nun durch Blasen die Flüssigkeit

austreten lassen, wobei man den Vortheil geniesst, beide Hände frei zu haben.

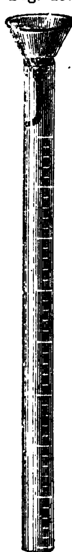
Fig. 13 ist die sogenannte englische oder Binks'sche Bürette, die weitere Oeffnung derselben dient zum Einfüllen der Flüssigkeit; während des Titrirens fasst man diese Bürette so an, dass man mit einem Finger, gewöhnlich dem Daumen, die weite Oeffnung mehr oder minder stark verschliessen und dadurch ein rascheres oder langsameres Austreten der Flüssigkeit bewirken kann.

Fig. 14 ist der vorhergehenden sehr ähnlich, die birnförmige Erweiterung der Ausgussspitze soll ein bequemes Abgeben einzelner Tropfen aus der Bürette ermöglichen, und ein zu heftiges Zurückstossen der Flüssigkeit, wenn man die Bürette nach dem Schräghalten wieder horizontal stellt, verhüten.

Der Fehler, den alle Giessbüretten haben, dass man nach Beendigung der Titrirung eine Zeit lang warten muss, ehe man den Stand ablesen kann, wohnt dieser Bürette in verstärktem Maasse bei. Hierauf soll noch specieller zurückgekommen werden.

Der Durchmesser der Büretten muss im richtigen Verhältniss zu der Grösse derselben stehen. „Richtiges Verhältniss“ ist freilich ein unbestimmter Ausdruck, bestimmte Zahlenangaben lassen sich aber nur schwer machen. Doch sollte die Länge des graduirten Theiles einer 10 *ccm* Bürette nicht unter 20 *cm* betragen, die einer 25 *ccm* Bürette nicht unter 30 *cm*, der Durchmesser ergiebt sich hiernach von selbst. Genaues Beurtheilen dieser Verhältnisse lernt man besonders durch die unten erwähnten Nachprüfungen.

Fig. 15.



Zum Füllen der Büretten bedient man sich am besten eines Trichters mit etwas gebogenem Ausflussrohr, wie er in Fig. 15 abgebildet ist. Beim Eingiessen durch einen solchen Trichter fliesst die Flüssigkeit ruhig an den Bürettenwänden herab, es kann kein Spritzen und vor Allem auch keine Bildung von Luftblasen an der Flüssigkeitsoberfläche stattfinden, letztere Erscheinung verzögert das Ablesen des Flüssigkeitsstandes oft ausserordentlich, da man, so lange Luftblasen vorhanden sind, nicht ablesen kann.

Sind die Ausfluss-Büretten gefüllt, so ist vor dem

Gebrauche derselben darauf zu achten, dass in der Ausflussspitze der Bürette, bei Quetschhahnbüretten auch im Kautschukschlauch, keine Luftblasen vorhanden sind, da die Analyse vollständig verloren ist, wenn man deren Gegenwart übersieht und dieselben im Laufe der Operation entfernt werden; ebenso darf kein Tropfen Flüssigkeit an der Spitze hängen, derselbe ist deshalb an der Wand eines Becherglases abzustreichen; ebenso nach Beendigung des Ausfliessens. Zur Entfernung von Blasen lässt man am besten die Flüssigkeit in ganzem Strahle ausströmen bis etwa die Hälfte ausgeflossen, schliesst dann den Hahn langsam und lässt nun nochmals eine kleine Portion ausfliessen, sich dabei überzeugend, dass keine Blasen mehr mit ausgetrieben werden.

Jetzt füllt man von Neuem bis etwas über den obersten Theilstrich der Bürette, dann nimmt man den Trichter von der Bürette (es passirt sehr leicht, wenn das Abnehmen vergessen wird, dass noch ein Tropfen nachrinnt, nachdem die Operation bereits begonnen hat), lässt langsam bis zu demselben ablaufen, liest genau den Stand ab und notirt denselben. Ist etwas mehr abgeflossen, als dem obersten Strich entspricht, so füllt man, falls nicht besondere Gründe vorliegen, nicht wieder zu, sondern notirt den tieferen Stand. Stets aber stellt man auf die an der Bürette eingeäzten Theilstriche ein, nicht zwischen denselben, da man hier nur schätzen kann. Solche Schätzung kann nach Beendigung einer Titration nothwendig sein, jedenfalls muss man dieselbe aber bei Beginn vermeiden. Bei den Ausgussbüretten hat man, bevor man den Stand in denselben abliest, darauf zu achten, dass sich keine Flüssigkeit mehr in der Ausgussspitze befindet und dass die Flüssigkeit von den oberen Wänden ordentlich zurückgelaufen ist.

Zum Ablesen des Flüssigkeitsstandes müssen die Büretten, wie bei der gleichen Operation alle Maassgefässe, ganz gerade aufgestellt sein, dies ist eine Hauptregel. Die Striche, welche die Eintheilung bezeichnen und eingeätzt sind, sind zwar bei einiger Uebung nicht schwer zu erkennen, doch kann man, um das Ablesen zu erleichtern, dieselben auch, da sie tief liegen, mit einer Farbe einreiben. „Eine kleine Menge Buchdruckerschwärze wird mit etwas Terpentinöl auf die Bürette aufge-

tragen, leicht mit etwas Leinen abgewischt und dann mit trockenem gepulverten Kienruss abgerieben bis das Glas rein erscheint" (Mohr).

Der obere Theil der Flüssigkeitssäule bildet nun in den Büretten (wie auch in den übrigen Maassgefässen) keine Ebene, sondern eine concave Fläche. Bei durchsichtigen Flüssigkeiten nimmt man gewöhnlich den unteren Rand der Wölbung als Grenze an und liest dementsprechend ab, bei undurchsichtigen Flüssigkeiten den oberen Rand. Es lässt sich hierfür keine bestimmte Regel geben, da der Eine so, der Andere so bequemer abliest, jedenfalls aber bemühe man sich, das eine Mal genau wie das andere, den unteren (das üblichere) oder oberen Rand der Flüssigkeitsschicht als Grenze annehmend, abzulesen, wobei das Auge stets in gleiche Höhe mit dem Flüssigkeitsrande und möglichst nahe zu bringen ist. Insbesondere den letzteren Forderungen wird nicht immer Genüge geleistet, da die Höhe der Flüssigkeitsschicht in der Bürette im Laufe der Operation wechselt, ihre Erfüllung ist aber eine unerlässliche Bedingung.

Fig. 16.



$\frac{1}{1}$

Fig. 17.



$\frac{1}{1}$

Fig. 18.



$\frac{1}{1}$

Ferner darf nicht einmal gegen hell und einmal gegen dunkel abgelesen werden. Im Ganzen ist das Ablesen gegen hell vorzuziehen, da hierbei der Flüssigkeitsrand viel schärfer hervortritt. Es geht dies schon aus den Abbildungen hervor (Fig. 16 und 17). Kann man die Bürette nicht gegen eine helle Wand kehren, so hält man ein Blatt Papier hinter dieselbe, die Flüssigkeit ist hierbei eher noch schärfer zu erkennen (Fig. 18). Noch schärferes Ablesen endlich wird ermöglicht, wenn man als Hintergrund ein Stück zur Hälfte weisses, zur Hälfte schwarzes Papier wählt. „Klebt man ein Stück schwarzes Glanzpapier auf ein anderes Stück recht weisses Zeichenpapier, und führt die

Berührungsgrenze von Schwarz und Weiss, das Schwarze unten, bis gegen 2 oder 3 *mm* Entfernung von dem untersten Punkte der Oberfläche hinter die Bürette, so spiegelt sich diese Oberfläche kohlschwarz gegen den weissen Hintergrund und man hat das schärfste Ablesen“ (Mohr), Fig. 19. Macht man zwei scharfe Schnitte in solches Papier, so kann man dasselbe über die Bürette streifen und nach Bedürfniss höher oder tiefer schieben. Um das Ablesen zu erleichtern, kann in die Bürette auch ein Schwimmer gebracht werden, die Construction desselben geht aus der Abbildung, Fig. 20, genügend hervor. Man liest an der ringförmigen Marke des Schwimmers ab, die überstehende Flüssig-

Fig. 19.



Fig. 20.



keit beachtet man nicht. Diese Schwimmer haben manche Vorzüge, besonders bei sehr weiten Büretten, aber auch viele Nachtheile, sie sind jetzt wenig mehr im Gebrauch.

Das Ablassender Flüssigkeit zum Titriren aus der Bürette darf nicht zu schnell geschehen, damit die Flüssigkeit stets vollständig nachläuft. Bisweilen fliesst die Flüssigkeit nicht gleichmässig ab, sondern es bleiben kleine Tropfen an den Wandungen hängen, ein Uebelstand, der oft schwer abzustellen ist, der aber genaues Arbeiten unmöglich macht. Am besten schüttelt man eine solche Bürette mit dünner Sodalösung kräftig aus und spült dann

mit Wasser und zuletzt mit Alkohol nach. Man kann dieselbe auch mit reinem Fliesspapier trocken reiben, doch bleiben leicht kleinere Fäserchen zurück. Man befestigt das Fliesspapier an einem Draht oder man nimmt einen dünnen Holzstab, in dessen unteres Ende etwa auf eine Strecke von 5 *ccm* mehrere Reihen kleiner Drahtstifte eingeschlagen sind, deren Köpfe ungefähr 1 *mm* vorstehen, und umwickelt dieses Ende straff mit einem Streifen Fliesspapier. Dieser Papierwischer muss so dick sein, dass er die Bürette gut ausfüllt, aber sich doch noch mit einiger Leichtigkeit in der Bürette hin und her bewegen lässt.

Der Verschluss der Büretten wird am besten mit Korken, in welche seitlich eine Rinne geschnitten ist, bewirkt. Solche Korke lassen so viel Luft eintreten, dass sie auch während des Abfliessenlassens auf den Büretten bleiben können.

Nachprüfung der Maassgefässe.

Bei sämmtlichen Maassgefässen hat man sich, da dieselben in der Mehrzahl der Fälle ja fertig bezogen werden, von ihrer genauen Calibrirung zu überzeugen. Es ist dies, da die Maassgefässe fabrikmässig hergestellt werden, an und für sich eine unerlässliche Forderung. Eine solche Nachprüfung aber hat noch den weiteren und nicht hoch genug zu veranschlagenden Vortheil, dass man durch dieselbe lernt, wie man mit den Maassgefässen umzugehen hat, welcher Werth z. B. auf genaues Ablesen zu legen ist, in welcher Zeit ausfliessen zu lassen ist, da man jede Operation, jede Ablesung sofort mit der Waage controlirt. Die Büretten füllt man zu diesem Behufe mit destillirtem Wasser, welches man möglichst annähernd auf 17,5° C. gebracht hat, lässt dasselbe in Mengen von 1 oder 2 *ccm* in ein genau tarirtes Gefäss fliessen und wiegt jedesmal. Jeder Cubikcentimeter soll 1 *g* wiegen (die Differenz, welche dadurch hervorgebracht wird, dass 1 *g* = 1 *ccm* von 4° ist, während man mit Wasser von 17,5° arbeitet, ist für praktische Zwecke unwesentlich, sie beträgt für 100 *ccm* 0,12 *g*, vielfach wird auch auf diesen Fehler bei der Calibrirung bereits Rücksicht genommen). Stellen sich bei dieser Prüfung Abweichungen heraus, so muss man die Grösse derselben notiren und eine Correctionstabelle für die betreffende Bürette anlegen, wenn man dieselbe in Benutzung be-

halten will. Die stete Berücksichtigung einer solchen Correctionstabelle ist freilich in der Praxis recht umständlich und es ist jedenfalls bequemer, eine derartige Bürette ganz zurückzustellen. Nicht selten kommt es vor, dass der Gesammtinhalt einer Bürette (natürlich nur soweit dieselbe graduirt ist) das richtige Gewicht zeigt, dass aber die einzelnen Cubikcentimeter nicht stimmen. Es ist dies leicht erklärlich, wenn man die Herstellung der Büretten in's Auge fasst: Die cylindrische Glasröhre, welche in eine Bürette verwandelt werden soll, wird bis zu einem beliebigen Punkte mit Flüssigkeit gefüllt, dieser Punkt wird durch eine Marke bezeichnet und hierauf so viel Flüssigkeit auslaufen gelassen, als der graduirte Theil der Bürette fassen soll, der so erreichte Punkt wird wieder mit einer Marke bezeichnet. Der Raum zwischen beiden Marken wird gemessen und durch ein entsprechendes Instrument in gleiche Theile getheilt; bei 20 *ccm* in $^1/_{10}$ getheilt, also z. B. in 200 Theile. Ist nun das zur Bürette benutzte Glasrohr nicht vollkommen cylindrisch, so ergeben sich für den Inhalt der einzelnen Theilstriche kleinere oder grössere Abweichungen.

Pipetten.

Die Pipetten scheiden sich in Vollpipetten und in Mess- oder graduirte Pipetten. Die letzteren sind den gewöhnlichen, mit Quetschhahn zu armirenden Büretten sehr ähnlich, sie unterscheiden sich von denselben nur dadurch, dass ihre beiden Enden spitz ausgezogen sind. Die Vollpipetten fassen nur ein bestimmtes Maass, 1, 10, 15, 20 *ccm* etc., sie haben je nach ihrer Grösse verschiedene Formen. Die gebräuchlicheren derselben sind in Fig. 21, 22 und 23 abgebildet. Fig. 21 und 22 zeigen eine Vollpipette, welche 10 *ccm* fasst; Fig. 21 die ganze Pipette in $^1/_3$ der gewöhnlichen Grösse, Fig. 22 den zwischen Marke und Ausflussspitze liegenden Theil der Pipette in ganzer Grösse. Fig. 23 zeigt eine Vollpipette von 15 *ccm* in $^1/_3$ der gewöhnlichen Grösse.

Die Form, welche die 10 *ccm*-Pipette hat, ist diejenige, welche für kleinere Pipetten zu empfehlen ist, da bei solchen der Glaskörper noch einen verhältnissmässigen geringen Umfang hat und die Pipette deshalb leicht in jede nicht zu enge Flasche

zum Aufsaugen von Flüssigkeit eingeführt werden kann. Für grössere Pipetten ist dagegen die Form Fig. 23 zu empfehlen und ist besonders darauf zu achten, dass die Eintauchspitze (der untere Theil der Pipette) nicht zu kurz ist, da es mannigfache Nachtheile mit sich bringt, wenn man aus halbgefüllten Flaschen u. dgl. nicht direct mit der Pipette entnehmen kann, sondern erst in ein weiteres Gefäss umgiessen muss.

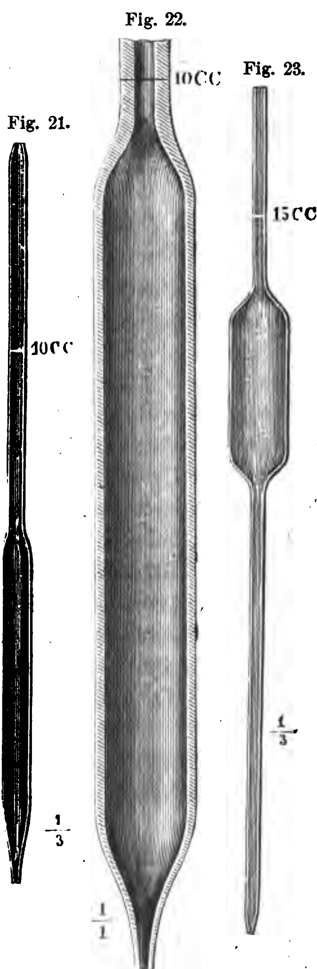


Fig. 21. Fig. 22. Fig. 23.

In geeigneten Fällen, beim Abpipettiren aus grossen Flaschen mit wenig Flüssigkeit, kann man den oberen Theil der Pipette dadurch verlängern, dass man ein Stückchen Gummischlauch über denselben zieht. Es ist dies auch, so lange man nicht grosse Uebung hat, zu empfehlen beim Abpipettiren giftiger oder ekelhafter Flüssigkeiten, um dieselben nicht unversehends in den Mund zu bekommen, und bei solchen Pipetten, welche die Marke sehr hoch oben haben.

Die Pipetten bewahrt man am besten in Bürettenetageren auf, doch kann man auch Gestelle, wie die in Fig. 9 und 11 abgebildeten hierzu benützen.

Die Messpipetten sind cylindrische graduirte Röhren, wie die Büretten, am unteren Ende in eine längere, am oberen Ende in eine stumpfere Spitze ausgezogen. Zum raschen Abmessen von Flüssigkeitsmengen, für welche man keine Vollpipetten hat, 6, 7 *ccm*, sind sie sehr bequem. Man gebraucht keine grösseren, als höchstens zu 20 *ccm*, die noch grössere Mengen fassenden sind

zu stark, lassen sich schlecht handhaben und gestatten kein genaues Ablesen mehr.

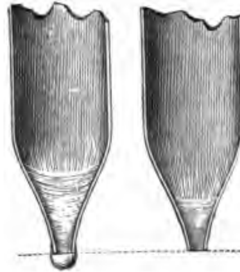
Mit Pipetten, welche oben eine enge Oeffnung haben, arbeitet es sich leichter, als mit solchen, bei denen dieselbe weit ist. Auf letztere muss man, um sie zu erschliessen, weit stärker drücken, als auf erstere und hat dadurch weit schlechteres Einstellen, weil man die Abminderung des Druckes nicht so fein controliren kann. Man kann solche Pipetten, welche leider recht häufig sind, durch vorsichtiges Umschmelzen des Randes handlicher und brauchbarer machen, doch muss man darauf achten, dass der Rand ringsum gleichmässig nach innen einfällt, sonst wird das Uebel schlimmer statt besser.

Die Vollpipetten ermöglichen, da sie nach oben in eine enge Röhre auslaufen, ein ausserordentlich genaues Ablesen. Man saugt die Pipette bis etwas über die Marke voll und bringt dann rasch den Zeigefinger der rechten Hand auf die obere Oeffnung, die Pipette gleichzeitig mit Daumen und Mittelfinger haltend. Die Spitze des Fingers, welche auf die Spitze der Pipette aufgelegt wird, muss einen gewissen Feuchtigkeitsgrad haben. Ist sie ganz trocken, so schliesst sie nur bei sehr starkem und anstrengendem Druck, ist sie sichtbar nass, so schliesst sie bei der leisesten Berührung luftdicht und lässt ohne vollkommenes Lüften keine Luft ein, in welch letzterem Falle die Flüssigkeit dann stossweise und in vollkommenem Strahle ausläuft. Am besten streicht man die Fingerspitze über die feuchte Lippe und reibt sie einmal gegen den Daumen. Es bleibt alsdann gerade Feuchtigkeit genug zurück, um mit leichtem Drucke nach Willkür Flüssigkeit tropfenweise ausrinnen zu lassen (Mohr). Das Einstellen der Flüssigkeit in den Pipetten macht in der ersten Zeit einige Schwierigkeiten, ist aber bei einiger Geduld sehr leicht zu lernen.

Die Nachprüfung der Vollpipetten ist ebenso nöthig, wie die der Büretten, um so mehr, als dieselben nach etwas verschiedenen Grundsätzen geaicht worden sein können. Man hat bei der Nachprüfung gleichzeitig zu erproben, ob die Pipetten auf freies Auslaufen oder auf Auslaufen mit Abstrich oder endlich auf Ausblasen geaicht sind, da dieselben auch dementsprechend benützt werden müssen. Beim freien Auslaufen

lässt man die Flüssigkeit aus der Pipette ruhig ablaufen und lässt den letzten Tropfen in derselben hängen, Fig. 24, beim Auslaufen mit Abstrich hält man die Pipette an die Gefässwand und streicht den letzten Tropfen an derselben ab, Fig. 25, beim Ausblasen bläst man die Reste der Flüssigkeit aus.

Fig. 24. Fig. 25.



Niemals ist eine Pipette, noch irgend ein Maassgefäss so geaicht, dass die letzten Reste von Flüssigkeit durch Nachspülen mit Wasser aus denselben der Analyse zugefügt werden dürften.

Zu der Prüfung lässt man den Inhalt der mit destillirtem Wasser gefüllten Vollpipetten entweder in ein tarirtes Becherglas laufen und controlirt mit der Waage oder man lässt in eine bereits geprüfte Bürette einfliessen. Im letzteren Falle kann man auch dünne Sodalösung statt Wasser anwenden, weil diese schöner abfliesst. Man darf aber nicht eine trockene Bürette hierzu verwenden, sondern man muss die Bürette mit derselben Lösung füllen, wie die Pipette, bis zur untersten Marke lege artis abfliessen lassen und nun aus der Pipette die Flüssigkeit wieder zugeben. Die Bürette ist ja gleichfalls auf Abfliessen oder Abgiessen geaicht; die an den Wänden hängenden Spuren sind nicht mit in Rechnung gezogen und diese Verhältnisse muss man bei Prüfung der Pipetten wieder herstellen. Ergab sich, dass die Pipette selbst bei Anwendung des Ausblasens das erforderliche Quantum nicht fasst, so kann man, falls es möglich ist die Marke etwas höher am oberen Ende der Pipette anzubringen, versuchen dieselbe zu corrigiren. Huppert (Analyse des Harns) schlägt vor, dies in folgender Weise zu bewerkstelligen: „Man klebt längs des oberen Rohres einen Streifen dünnen Papiers auf und macht auf diesen eine Reihe feiner Bleistiftstriche nahe neben einander, welche alle dem Kreisstrich auf der Pipette parallel laufen. Man füllt dann die Pipette, wenn sie zu klein ist, bis zu einem Bleistiftstrich über der ursprünglichen Marke, wiegt oder misst das Volumen Flüssigkeit, welches sie bis zu dem Strich fasst und fährt in den Versuchen

fort, bis man denjenigen Bleistiftstrich ausgefunden hat, welcher der richtigen Marke entspricht. An dieser Stelle versieht man die Pipette mit einer neuen bleibenden Marke."

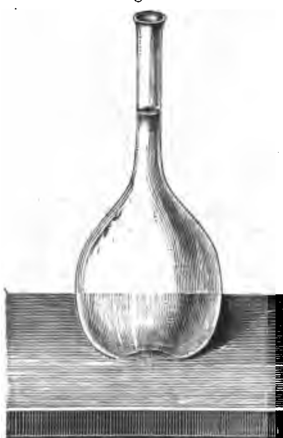
Wenn möglich, wähle man übrigens Pipetten, welche auf Abstrich geaicht sind, man kann mit diesen weit rascher arbeiten, da das Ausfliessenlassen aus solchen Pipetten, indem man die Spitze derselben in die bereits abgelaufene Flüssigkeit taucht oder dieselbe gegen die feuchte Wand eines Becherglases hält, weit rascher geht als aus den Büretten, welche auf freies Auslaufen geaicht sind. Fig. 24. Beim Ausblasen endlich bleibt man nur zu oft ungewiss, ob man auch die letzten Antheile der Flüssigkeit sämmtlich erhalten hat.

Die Nachprüfung der Maasspipetten geschieht entweder genau wie die der Büretten mit der Waage, oder ähnlich der der Vollpipetten durch Ausfliessenlassen in und mit entsprechend vorbereiteten Büretten.

Maasskolben und Maasscylinder.

Weitere Maassgefässe sind Maasskolben und Maasscylinder.

Fig. 26.



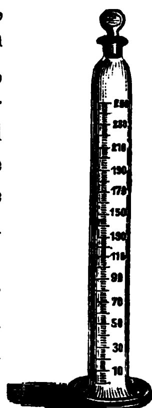
Die ersteren haben die Form gewöhnlicher Kolben, nur mit längerem Hals, an welchem eine Marke anzeigt, wie viel der betreffende Kolben fasst. Man muss darauf achten, dass diese Marke nicht tief unten im Halse des Kolben, da wo derselbe sich flaschenförmig zu erweitern beginnt, liegt, weil dann das Auffüllen zum bestimmten Volum schwieriger ist, als wenn die Marke höher im Halse angebracht ist. Auch darauf ist zu achten, dass der Hals möglichst gleichmässig cylindrisch hergestellt und etwas lang ist, wie in der Abbildung, Fig. 26.

Die gewöhnlichen Grössen der Maasskolben sind 100, 200, 250, 500 und 1000 *ccm*. Die mit Glasstopfen versehenen Maasskolben haben vor denen ohne Ver-

schluss (setzt man Korke auf, so sprengt man den dünnwandigen Hals leicht entzwei) in vielen Stücken Vorzüge.

Die Maasscylinder werden am wenigsten gebraucht. Obgleich dieselben in allen Grössen, bis zu 1000 *ccm*, hergestelltwerden, so wird man doch solche, welche mehr als 200—250 *ccm* fassen, kaum benöthigen. Die Form und Eintheilung derselben geht aus der Abbildung, Fig. 27, genügend hervor. Man wähle lieber etwas hohe und enge Cylinder, als kurze, flaschenartige, an welchen die Ablesungen der Natur der Sache nach ungenau ausfallen müssen.

Fig. 27.



Die Maasskolben wie die Maasscylinder können entweder auf Ausgiessen oder auf Eingiessen geaicht sein. Im ersteren Falle sind sie genau wie Büretten und Pipetten zu prüfen, indem man sie bis zur Marke mit destillirtem Wasser füllt, dasselbe dann ausgiesst und wiegt. Im letzteren Falle bringt man sie leer und trocken auf die Waage, tarirt, füllt bis zur Marke mit destillirtem Wasser und wiegt wieder.

Man kann nicht Gefässe, die auf Eingiessen geaicht sind, benutzen, um eine bestimmte Quantität Flüssigkeit durch Ausgiessen abzumessen, man würde zu wenig erhalten. Von den Maasskolben sind gewöhnlich nur die zu 100 *ccm* auf Ausgiessen geaicht, alle grösseren dagegen auf Eingiessen. Ebenso auf letzteres die Maasscylinder. Es entspricht dieser Modus auch durchaus der Art und Weise, in welcher diese Gefässe benutzt werden. Die kleineren Maasskolben benutzt man noch zum Abmessen und Ausgiessen von Flüssigkeiten, die grösseren aber um concentrirte Lösungen oder Flüssigkeiten auf ein bestimmtes Volumen zu bringen. Ebenso benutzt man auch die Maasscylinder weit öfter zum Mischen als zum Abmessen, da für letzteren Zweck andere Gefässe, an welchen sich genauer ablesen lässt, vorhanden sind. Bei diesen Cylindern ist übrigens eine Nachprüfung am allernothwendigsten. Dieselbe kann mittelst Bürette oder Pipette sehr einfach erfolgen. Stimmt die Calibrirung nicht, was nicht selten der Fall sein wird, da so weite Röhren noch schwieriger cylindrisch zu erhalten sind, als die der Büretten, so können auf

einen der Scala entlang geklebten Streifen Papier die entsprechenden Correcturen angebracht werden. Bei genauen Analysen vermeide man den Gebrauch der Maasscylinder thunlichst, da ganz genaues Ablesen an den weiten Röhren derselben nicht möglich ist.

Wer auf die richtige Form und Eintheilung seiner Maassgefässe genau achtet, wird auch die Freude haben, richtige und gut stimmende Analysen mit denselben ausführen zu können. Wer jedoch diese kleinen Arbeiten, welche nur im Anfang etwas Mühe machen, unterlässt, wird später, abgesehen von sonstigen Verdriesslichkeiten, bei schlechten Analysenresultaten weit mehr Zeit aufwenden müssen, als wenn er gleich mit der gehörigen Sorgfalt vorgegangen wäre. Büretten, Pipetten, Maasskolben müssen in Bezug auf ihren Inhalt unter sich ebenso genau übereinstimmen, wie in einem Satz Gewichte diese untereinander übereinstimmen müssen. Fasst ein 500 *ccm* Kolben, in dem man sich eine Lösung bereitet hat, von welcher je 50 *ccm* zur Analyse entnommen werden, nicht wirklich 10mal den Inhalt der 50 *ccm* Bürette (wenn man selbe in den leeren Kolben ausfliessen lässt), so wird die Analyse ebenso wenig stimmen können, als wenn im Gewichtssatz eine Anzahl kleiner Gewichte zusammen nicht ebenso viel wiegen, als das diesem Gesammtgewicht entsprechende grössere Gewicht.

Weil der Anfänger besonders gern geneigt ist, diesen anscheinenden Kleinigkeiten keinen grossen Werth beizulegen, so erschien es nothwendig, die Wichtigkeit derselben ganz besonders hervorzuheben.

Aus demselben Grunde ist es geboten, hier noch einen Abschnitt folgen zu lassen über die für die Maassanalyse erforderliche

Waage und den Gebrauch derselben.

Die Nachprüfung der Maassgefässe geschieht, wie in dem Vorstehenden oft erwähnt worden ist, mittelst der Waage. Zum Abwiegen der Substanzen, welche zur Herstellung oder zur Vorprüfung der weiter unten zu besprechenden Normallösungen dienen, bedarf man gleichfalls der Waage wie der Gewichte.

Die Wichtigkeit genauer Wägungen ist darnach ohne Weiteres ersichtlich. Genaue Wägungen sind aber nur mit einer empfindlichen Waage und mit genauen Gewichten auszuführen. An einem Satze analytischer Gewichte, aus zuverlässiger Quelle bezogen, sind selten Ausstellungen zu machen, es sollen diese deshalb nicht weiter erwähnt werden.

Eine genaue Wägung ist nun aber nicht nur abhängig von richtigen Gewichten und der Empfindlichkeit der benutzten Waage, sondern auch, und vor Allem, von der Menge der abzuwägenden Substanz, welche zu der Empfindlichkeit der Waage im Verhältniss stehen muss, für viele Fälle auch, dass die Wägung mit einer gewissen Schnelligkeit beendigt werden kann.

Einen Wägefehler macht man mit jeder Waage, auch mit der allerbesten, welchen Einfluss derselbe aber auf das Resultat der Analyse hat, das hängt von der Menge der abgewogenen Substanz ab. Der Fehler wird im Allgemeinen um so bedeutender, je weniger Substanz abgewogen wurde. Auf einer Waage, auf welcher bis auf 1 *mg* genau gewogen werden kann, beträgt der Fehler, welcher beim Abwiegen von 1 *g* Substanz gemacht werden wird, 0,1 pCt., beim Abwiegen von 0,1 *g* aber beträgt derselbe 1,0 pCt. Je mehr Substanz man abwiegen kann, um so weniger empfindlich braucht die Waage zu sein, ohne dass man deshalb einen erheblichen Fehler macht.

Weniger als 1 *g* abzuwiegen, ist bei der Prüfung der Maassgefässe wie bei der Einstellung der Maassflüssigkeiten sehr selten erforderlich; man wird also mit einer Waage von 1 *mg* Empfindlichkeit recht gut auskommen. (Wiegt man aus einer in $^1/_{10}$ getheilten Bürette die einzelnen $^1/_{10}$ *ccm* aus, so macht man beim Ablesen einen grösseren Fehler als den, der 1 *mg* auf der Waage entspricht, denn $^1/_{100}$ *ccm* kann man nicht mehr abschätzen.) Es wird auch genügen, wenn eine solche Waage 50 *g* Tragfähigkeit besitzt. Man controlirt mit Hülfe derselben die Büretten und mit Hülfe der letzteren die Pipetten und die übrigen Gefässe. Hat man mehr als 50 *g* auf einmal abzuwiegen, so fällt selbst der Fehler einer Waage, welche erst für 10 *mg* empfindlich ist, nicht mehr sehr ins Gewicht; er beträgt auf einer solchen für 50 *g* 0,02 pCt. Man kann sonach mit einer Mohr'schen Waage mit Schaalenvorrichtungen und mit guten Präcisionswaagen, wie

sie wohl in allen Apotheken vorhanden sind, geeignete Benutzung vorausgesetzt, vollkommen auskommen. Das Wiegen auf einer mit Schaalen versehenen Mohr'schen Waage geht aber sehr langsam und muss, weil dieselbe nicht in einem Glaskasten steht, mit äusserster Vorsicht geschehen, da man leicht durch den Hauch die Schaalen in Bewegung setzt. Man kann die Waage nicht fertig stehen lassen des Staubes halber, sondern muss jedesmal wieder aufbauen, dadurch aber leidet die Befestigung, die Schraube wird wackelig u. s. f., kurz, man hat bei öfteren Wägungen nicht sehr viel Freude an denselben.

Die Anwendung einer analytischen Waage ist weit bequemer und ermöglicht weit rascheres Arbeiten. Bei Anschaffung einer analytischen Waage eine solche zu wählen, welche noch $^1/_{10}$ *mg* empfindlich ist, ist für den, der nicht rein wissenschaftliche Untersuchungen ausführt, durchaus unnöthig. Weit mehr ist darauf zu sehen, dass die Waage möglichst schnell schwingt, denn bei den langsam schwingenden Waagen entstehen durch Wasserverlust oder Wasserentziehung der zu wiegenden Substanz leicht so grosse Differenzen, dass die Empfindlichkeit der Waage dagegen nicht mehr in Betracht kommt. Eine Waage mit 200 *g* Tragfähigkeit, welche 1 *mg* leicht und sicher erkennen, $^1/_2$ *mg* schätzen lässt, und nach den neueren Constructionen hergestellt, schnelles und sicheres Wiegen gestattet, ermöglicht die Ausführung fast aller chemischen Untersuchungen, jedenfalls aller derjenigen, welche in der Apotheke vorkommen. Eine Tragfähigkeit von 200 *g* ist nicht selten nöthig (Kohlensäure-, Mangansuperoxydbestimmungen); ein sehr grosser Preisunterschied ist bei diesen Waagen zwischen solchen, welche nur 100 *g* und solchen, welche 200 *g* tragen können, nicht vorhanden. Man wähle eine kurzschenklige, schnellschwingende Waage mit sogenannter constanter Empfindlichkeit, mit Balken- und Schalenarretirung, bei welcher die Milligrammstücke nicht auf die Schalen gelegt zu werden brauchen, sondern durch eine Reitervorrichtung auf den Balken gesetzt werden.

Maassflüssigkeiten.

Nach Beendigung der Controle der Instrumente, kann mit der Darstellung der nöthigen titrimetrischen Lösungen, Maass- oder Titerflüssigkeiten, Liquores volumetrici, begonnen werden.

Zu maassanalytischen Bestimmungen kann jede Flüssigkeit benutzt werden, deren Gehalt an wirksamer Substanz genau bekannt ist. Man ist jedoch aus praktischen Gründen dahin gelangt, den Gehalt der meisten Maassflüssigkeiten mit dem Aequivalentgewicht in einfache Beziehung zu bringen und unterscheidet nun

Maassflüssigkeiten mit empirischem Gehalte

und

Normalmaassflüssigkeiten.

Der Gehalt der Maassflüssigkeiten der ersteren Art wird ganz beliebig festgesetzt, derjenige der zweiten Art aber steht ein für alle Male fest. Derselbe bezieht sich auf das Aequivalentgewicht und es sind Normalmaassflüssigkeiten solche, welche im Liter ein Aequivalent der betreffenden Substanz in Grammen enthalten, oder leicht berechenbare Theile desselben, $^1/_{10}$, $^2/_{10}$, $^1/_{20}$ u. s. w.

Auf die maassanalytische Operation selbst übt der Gehalt der verwendeten Flüssigkeiten nur in wenigen Fällen einen nennenswerthen Einfluss aus, wohl aber vermag derselbe die Berechnung der erhaltenen Resultate ganz bedeutend zu erleichtern oder zu erschweren. In der ersten Entwickelungsperiode der Maassanalyse gab man den Flüssigkeiten eine ganz beliebige Stärke, indem man 1 *g*, 10 *g* oder 20 *g* der betreffenden Substanz zum Liter auflöste. Später brachte man diesen Gehalt in bestimmte Beziehung zu der zu untersuchenden Substanz, indem man so einstellte, dass z. B. 1 *ccm* der Maassflüssigkeit bei Anwendung von 10 *g* Untersuchungsmaterial 1 pCt. des gesuchten Werthes entsprach. Letztere Maassflüssigkeiten sind nun zwar für den einen speciellen Fall, für welchen sie eingestellt sind, sehr bequem, sie machen aber sofort wieder umständliche Rechnungen nöthig, wenn sie bei der Werthbestimmung anderer ähnlicher Körper verwendet werden.

Eine titrirte Salzsäure z. B., von welcher 1 *ccm* = 0,1 *g* Na_2CO_3 entspricht, ist bei Sodaanalysen sehr bequem zu verwenden, nicht aber bei der Gehaltsbestimmung anderer Salze oder Basen, welche im Uebrigen gleichfalls mit Salzsäure gemessen werden können.

Es entspricht 1 *ccm* solcher Salzsäure wohl

0,100 Na_2CO_3

also einer sehr einfachen Zahl, er entspricht aber dagegen

0,130189 K_2CO_3
0,094339 $CaCO_3$
0,075471 NaOH
0,105849 KOH etc.

also nichts weniger als einfachen Zahlen.

Es war deshalb ein ganz wesentlicher Fortschritt, dass man begann, die Maassflüssigkeiten in einfache Beziehungen zum Aequivalentgewicht der Körper zu bringen, sogenannte Normalflüssigkeiten darzustellen.

Eine Normalsalzsäure, d. i. eine solche, welche im Liter 1 Aeq. HCl in Grammen, demnach 36,5 *g* HCl enthält, enthält in 1 *ccm* den tausendsten Theil dieses Aequivalentgewichtes oder 0,0365 *g*. Jeder Cubikcentimeter derselben aber entspricht

0,053 Na_2CO_3
0,069 K_2CO_3
0,050 $CaCO_3$
0,040 NaOH
0,056 KOH
} oder je $^1/_{1000}$ Aeq. in Grammen*),

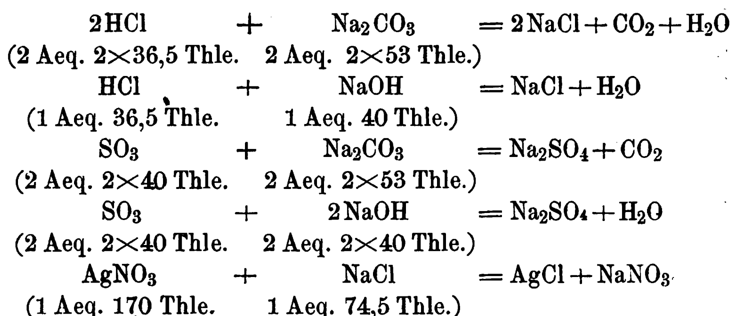
denn da sich die Körper stets im Verhältniss ihrer Aequivalentzahlen vereinigen, so vereinigen sich stets 36,5 Theile (1 Aeq.) HCl mit 53 Th. (1 Aeq.) Na_2CO_3 oder mit 69 Th. (1 Aeq.) K_2CO_3, oder mit 40 Th. (1 Aeq.) NaOH etc., 0,0365 demnach mit 0,053, 0,069, 0,040 und so fort.

Ein Gleiches gilt für alle übrigen Maassflüssigkeiten.

---

*) Man bezeichnet deshalb auch eine Normalflüssigkeit mit $^1/_{1000}$, eine Zehntelnormalflüssigkeit mit $^1/_{10000}$ u. s. f. und schreibt dann z. B. HCl $^1/_{1000}$ statt Normalsalzsäure, $AgNO_3$ $^1/_{10000}$ statt Zehntelnormalsilberlösung etc.

Eine Maassflüssigkeit, deren Gehalt an reactionsfähiger Substanz einem Aequivalentgewicht derselben in Grammen pro Liter entspricht, entspricht auch einem Aequivalentgewicht in Grammen pro Liter jeglicher anderen Substanz.



$2HCl + Na_2CO_3 = 2NaCl + CO_2 + H_2O$
(2 Aeq. 2×36,5 Thle. 2 Aeq. 2×53 Thle.)

$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$
(1 Aeq. 36,5 Thle. 1 Aeq. 40 Thle.)

$SO_3 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + CO_2$
(2 Aeq. 2×40 Thle. 2 Aeq. 2×53 Thle.)

$SO_3 + 2NaOH = Na_2SO_4 + H_2O$
(2 Aeq. 2×40 Thle. 2 Aeq. 2×40 Thle.)

$AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$
(1 Aeq. 170 Thle. 1 Aeq. 74,5 Thle.)

Man beachte bei diesen Berechnungen wohl, dass immer vom *Aequivalent* die Rede ist, dass das *Aequivalentgewicht* eines Körpers dem *Atomgewichte* desselben nicht immer gleich ist, sondern nur in einem einfachen Verhältniss zu demselben steht; dass wir als Aequivalentgewicht eines Körpers diejenige Quantität desselben bezeichnen, welche einem Atome H gleichwerthig ist. Mit anderen Worten

„dass wir gleichwerthig oder äquivalent nennen die Quantitäten verschiedener Elemente, welche dieselbe Anzahl unter sich nicht verbundener Atome eines oder mehrerer anderer Elemente zu binden vermögen und dass man das Atomgewicht des Wasserstoffs auch zur Einheit für die Aequivalentgewichte gewählt hat und als Aequivalentgewicht eines Elementes diejenige Quantität desselben bezeichnet, welche einem Atome H gleichwerthig ist."

Da die Erfahrung ergiebt, dass dem Wasserstoff von allen Elementen, wie das kleinste Atomgewicht, so auch das kleinste Aequivalentgewicht zukommt, und dass das Atomgewicht jedes anderen Elementes mindestens einem ganzen Atomgewicht Wasserstoff, oft einem vielfachen, niemals aber einem Bruchtheile desselben äquivalent ist, so hat man das Atomgewicht des Wasserstoffes auch zur Einheit für die Aequivalentgewichte gewählt. Als *chemischen Werth* bezeichnen wir das Verhältniss des

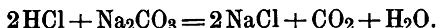
Atomgewichtes zum Aequivalentgewichte; der chemische Werth wird also durch eine reine Zahl und, wie die Erfahrung lehrt, stets durch eine ganze Zahl ausgedrückt. Dieselbe giebt an, wievielmal das Aequivalentgewicht des betreffenden Elementes in seinem Atomgewichte enthalten ist. Das Aequivalentgewicht des Stickstoffs ist z. B. $^{14}/_{3} = 4^{2}/_{3}$, da dies die Quantität Stickstoff ist, welche einem Atom Wasserstoff gleichwerthig ist. Wir erhalten den chemischen Werth des Stickstoffes, wenn wir sein Atomgewicht 14 durch sein Aequivalentgewicht dividiren, was 3 ergiebt. Man sieht leicht ein, dass die Aufgabe der Bestimmung des chemischen Werthes zusammenfällt mit der richtigen Bestimmung des Aequivalentgewichtes.

Ob man die älteren oder neueren Formeln gebraucht, ist für die Berechnung deshalb ganz gleichgiltig. Die theoretische Auffassung hat mit dem hier in Rede stehenden Zwecke nichts zu thun. Ob man HO oder H_2O schreibt, ist gleich, 1 Theil H ist mit 8 Theilen O verbunden,



$$HCl + NaOCO_2 = NaCl + CO_2 + HO$$

oder



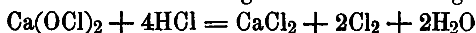
$$2\,HCl + Na_2CO_3 = 2\,NaCl + CO_2 + H_2O.$$

1 Aeq. H (1) wird durch 1 Aeq. Na (23) ersetzt und zum Neutralisiren von 36,5, dem Aequivalent der Salzsäure, sind 53 $NaOCO_2$ oder Na_2CO_3 erforderlich.

Vollständig klar über die Aequivalentgewichte, sowie über den chemischen Process, welcher der betreffenden chemischen Operation zu Grunde lag, muss sich allerdings ein Jeder sein bei der Berechnung von Resultaten, die mittelst der Maassanalyse erhalten wurden.

Es ist deshalb sehr zu empfehlen, den chemischen Process, welcher einer maassanalytischen Bestimmung zu Grunde liegt, sich vor Ausführung und Berechnung derselben durch chemische Gleichung genau klarzulegen. Bei complicirteren Processen ist dies sogar unerlässlich. Die Bestimmung des Gehaltes an wirksamem Chlor im Chlorkalk z. B. geschieht durch Anreiben desselben mit Wasser, Zugeben von Salzsäure, Jodkalium und Stärkekleister und Titriren dieses Gemisches mit unterschwefligsaurem Natron bis zur Entfärbung.

Der Process wird mit folgender Formel ausgedrückt:



$Ca(OCl)_2 + 4HCl = CaCl_2 + 2Cl_2 + 2H_2O$



$2Cl_2 + 4KJ = 4KCl + 2J_2$



$2J_2 + 4Na_2SO_2O_3 = 4NaJ + 2Na_2S_2O_4$.

So complicirt der Process aussieht, so ist doch bei aufmerksamer Betrachtung leicht ersichtlich, dass es sich hier bei der Berechnung um weiter nichts handelt, als zu ermitteln, wieviel unterschwefligsaures Natron auf eine gegebene Menge Chlorkalk verbraucht worden ist. 1 Aeq. Cl macht 1 Aeq. J frei, letzteres aber gebraucht, um in tetrathionsaures Natron überzugehen, 2 Aeq. Jod, folglich entspricht auch 1 Aeq. Cl 2 Aeq. unterschwefligsaurem Natron. Die Lösung desselben wird gewöhnlich $^2/_{10}$ normal eingestellt, 1 *ccm* entspricht also $^1/_{10000}$ Aeq. Cl in Grammen = 0,00355. So viele Cubikcentimeter der Lösung von unterschwefligsaurem Natron verbraucht worden sind, so viele male 0,00355 *g* Cl sind in dem verwandten Chlorkalk vorhanden. Die übrigen Bestandtheile der Umsetzung kommen für die Berechnung gar nicht in Betracht.

Darstellung der Maassflüssigkeiten.

Es ist aus dem Vorstehenden gleichzeitig ersichtlich, dass nur dann mit einer Maassflüssigkeit genau gearbeitet werden kann, wenn der Gehalt derselben ganz genau bekannt ist, oder wenn eine Normallösung auch ganz genau ein Aequivalent enthält.

Enthält z. B. eine Normalsalzsäure statt 36,5 *g* HCl im Liter nur 36 *g*, so wird man beim Titriren mit derselben stets unrichtige Resultate erhalten und zwar wird man stets zu viel finden, da man ja von dieser schwächeren Säure mehr Cubiccentimeter verbrauchen wird als von der normalen, dieselben aber dennoch als mit der letzteren erhalten berechnen wird. Man habe sich z. B. 1 *g* calc. Soda abgewogen, diese mit der obigen etwas zu schwachen Lösung titrirt und zur vollständigen Sättigung 18 ccm Säure verbraucht.

Da 1 *ccm* HCl $^1/_{1000}$ 0,053 Na_2CO_3 entspricht, so entsprechen 18 *ccm* 0,954 Na_2CO_3, das sind von 1 *g* Soda 95,4 %. Für dieselbe Soda würde man von der Säure, welche wirklich genau 36,5 *g* HCl im Liter enthielt, nur 17,75 *ccm* verbraucht und darnach den Gehalt der Soda zu 94,07 % gefunden haben.

Der auf den ersten Blick nur gering erscheinende Fehler in der Stärke vermag also selbst bei einer Substanz von so niedrigem Aequivalentgewicht eine Abweichung von fast $1^1/_2$ % zu veranlassen.

Man muss deshalb für genaue Einstellung und sorgfältige Aufbewahrung der Maassflüssigkeiten bemüht sein und sich beim geringsten Zweifel wiederholt von der Richtigkeit derselben überzeugen, eine Urprüfung anstellen. Man muss hierfür um so besorgter sein, da man sich bei der Maassanalyse nicht wie bei der Gewichtsanalyse von der richtigen Beschaffenheit des bestimmten Körpers überzeugen kann. Es beruht ja ein Vortheil der Maassanalyse darin, dass man nicht nöthig hat, die Verbindungen abzufiltriren, auszuwaschen, zu trocknen, zu glühen, zu wägen, es beruht hierin aber auch ein Nachtheil derselben, man hat die bestimmte Verbindung nicht greifbar vor sich, man kann dieselbe nicht zur genauen Feststellung wieder und wieder wägen, in andere Verbindungen überführen und von Neuem wägen, auf ihre Verunreinigungen prüfen, charakteristische Reactionen mit ihr anstellen und dergl. mehr.

Das Einstellen der Maassflüssigkeiten geschieht nun entweder durch Auflösen der abgewogenen Substanz und Auffüllen zu einem bestimmten Flüssigkeitsquantum. Man wählt diesen Weg dann, wenn die zum Titriren benutzte Substanz leicht im Zustande grosser Reinheit und constanter Zusammensetzung zu erlangen ist. Die Pharmakopöe lässt auf diese Weise Silberlösung, Jodlösung, Kaliumbromid- und Kaliumbromatlösung herstellen. Oder das Einstellen geschieht durch Abwiegen der ungefähr nothwendigen Menge Substanz und genaueres Einstellen der resultirenden Flüssigkeit gegen eine genau bestimmte Maassflüssigkeit oder gegen eine genau abgewogene Menge fester Substanz, mit welchen sie sich sättigt. Man wählt diesen Weg dann, wenn die zur Darstellung der Maassflüssigkeit dienende Substanz schwer ganz vollkommen rein zu erhalten ist, wenn dieselbe sich wegen hygroskopischer Beschaffenheit nicht genau abwägen lässt u. dgl. m. Von den fünf Maassflüssigkeiten, welche die Pharmakopöe auf diese Weise herstellen lässt, soll nur eine, Kochsalzlösung, gegen eine Maassflüssigkeit, die anderen gegen abgewogene Mengen fester Substanz geprüft werden. Im Allge-

meinen wird man nun wohl der letzteren Methode den Vorzug geben müssen, da man (nach Mohr) leichter bestimmen kann, ob eine Substanz rein ist, als ob sie eine äquivalente Menge einer anderen sättigt, doch ist auch hier zu beachten, dass nicht zu kleine Quantitäten Substanz abgewogen werden, damit der Wiegefehler wenig ins Gewicht fällt.

Die Darstellung der Maassflüssigkeiten, welche durch Auflösen abgewogener Substanzmengen zum bestimmten Volumen dargestellt werden, ist einfach. Es gehört dazu eben nur die qualitative Prüfung der Substanz, das Abwiegen und Auflösen derselben und das Auffüllen dieser Lösung zu einem bestimmten Volumen, letzteres bei einer 15° C. nicht übersteigenden Temperatur.

Die Darstellung derjenigen Maassflüssigkeiten, welche Lösungen flüssiger (Acid. hydrochloric.) oder solcher fester Körper sind, die sich entweder nicht absolut genan abwiegen (Kaliumhydroxyd) oder nicht leicht vollkommen chemisch rein darstellen lassen (Kalium hypermang.), ist mit grösseren Schwierigkeiten verknüpft.

Man stellt diese Lösungen soweit als möglich annähernd ein, prüft dann ihren Wirkungswerth gegen genau abgewogene oder gemessene Mengen reiner Substanz und macht darnach entsprechende Zusätze. Die Darstellung dieser Lösungen macht dem Anfänger oft viele Mühe und hat bei Denjenigen, welche seltener Normallösungen herstellen, dieselbe als ein Kunststück förmlich in Verruf gebracht. Sie ist aber nur für Den wirklich schwierig, welcher glaubt, nicht durch exacte Analysen und Messungen, sondern durch einfach aussehende, in Wahrheit aber weit umständlichere empirische Versuche zum Ziele gelangen zu können.

Da es bequemer ist, eine zu concentrirte Flüssigkeit zu verdünnen, als eine zu verdünnte durch erneutes Hinzufügen von Substanz, die man nicht genau wiegen kann, zu concentriren, so stellt man die Flüssigkeiten zuerst etwas stärker ein. Hat man sich nun ein bestimmtes Volum solcher, muthmaasslich etwas zu starken Flüssigkeit hergestellt und entnimmt von derselben zur weiteren Prüfung, so achte man darauf, dass man stets genau weiss, wieviel von der Flüssigkeit in dem Maass-

kolben zurückbleibt. Was hilft es, noch so genau den Wirkungswerth der concentrirten Flüssigkeit festzustellen, wenn die Menge des verbleibenden Restes nicht sicher bekannt und deshalb auch die Menge des noch zuzusetzenden Verdünnungsmittels nicht sicher zu berechnen ist.

Von der einzustellenden Flüssigkeit entnimmt man deshalb gleich ein bestimmtes, für zwei Prüfungen ausreichendes Volum mit der Vollpipette oder einem kleinen Messkolben je nach der Menge, die muthmaasslich nöthig sein wird, bringt diese in ein trockenes Kölbchen oder Becherglas und beginnt hiermit die Prüfungen. Ist der Wirkungswerth festgestellt, so berechnet man die nothwendige Verdünnung nur auf den grösseren Rest, von welchem entnommen worden ist, die kleinen, übrig gebliebenen Theile der Flüssigkeit schüttet man weg.

Man habe z. B. 1 *l* Kalilauge hergestellt, von dieser 100 *ccm* abgemessen und in zwei Versuchen gefunden, dass von derselben 23,1 *ccm* genügen, um 25 *ccm* einer Oxalsäurelösung zu sättigen, welche im Liter 63 *g* Oxalsäure enthält, dass die Lauge demnach zu stark ist.

Nach der Gleichung

$$23{,}1 : 25{,}0 = 900{,}0 : x$$

berechnet man, dass die restirenden 900 *ccm* auf 974 *ccm* gebracht werden müssen, um die richtige Stärke zu zeigen. Mit Hülfe einer Voll- und Messpipette setzt man die erforderlichen 74 *ccm* Wasser zu, und wird bei erneuter Prüfung die Lauge richtig oder mindestens nahezu richtig finden.*)

Hatte man nicht gleich 100 *ccm* abgemessen, sondern einfach aus dem Literkolben in ein kleineres Gefäss abgegossen, mit Hülfe dieses die Bürette gefüllt und führt nun die in beiden verbliebene Flüssigkeit der Hauptmasse wieder zu und verdünnt

*) Im vorliegenden Falle würde man auch, und vielleicht noch besser, rechnen können:

$$25{,}0\ ccm : 23{,}1\ ccm = 1000\ ccm : x\ ccm$$

und als Resultat 924 *ccm* erhalten, d. h. also, zu 1 *l* Normalflüssigkeit würden 924 *ccm* der stärkeren Lauge gehören. Man würde dann zu den in der Flasche befindlichen 900 *ccm* noch 24 *ccm* von dem anderweit verbliebenen Reste mittelst der Messpipette zufügen und dann zu 1 *l* auffüllen.

entsprechend, indem man rechnet, $2 \times 23,1$ *ccm* sind verbraucht, folglich beträgt der Rest noch 953,8 *ccm*, so wird man bei erneuter Titration ganz gewiss die Lauge noch nicht richtig finden, denn es bleiben stets Theilchen der Flüssigkeit im Bechergläschen und in dem unteren Theile der Bürette hängen; will man die Menge derselben abschätzen, so verbessert man erst recht nichts. Man hat dann entweder eine Flüssigkeit, die ein wenig zu schwach geworden ist, es muss derselben noch ein Stückchen Kalihydrat zugesetzt werden, das sich unter Wärmeentwickelung löst, die Flüssigkeit muss gekühlt werden, oder, ist die Flüssigkeit noch zu concentrirt geblieben, so kennt man die Menge derselben wieder nicht genau, so dass man beim erneuten Verdünnen immer wieder unsicher ist und immer noch keine richtigen Resultate erhält.

Niemals darf aber, auch wenn alle oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln beobachtet worden sind, auf die blosse Rechnung hin eine Maassflüssigkeit als richtig betrachtet werden, sondern dieselbe muss, wenn ihr noch irgend welcher Zusatz gemacht worden ist, stets nochmals auf ihre Richtigkeit geprüft werden.

Es darf ferner zu dieser Urprüfung, wie zu der Analyse überhaupt, nicht zu wenig Substanz verwandt werden, weder abgewogene, noch abgemessene. Wie die Genauigkeit, auch der besten Waage, ihre Grenze hat, so ist es auch mit den Maassgefässen.

Irrt man sich beim Abmessen von 10 *ccm* Flüssigkeit um 0,05 *ccm* oder beim Titriren von 10 *ccm* um 0,05 *ccm* in der Endreaction, so macht man einen Fehler von 0,05 pCt., der sich, wenn man gleichzeitig noch eine sehr geringe Menge der zu titrirenden Substanz vor sich hat, noch vervielfältigen kann; nimmt man 100 *ccm*, so kann der Fehler nur $^1/_{10}$ des Vorerwähnten betragen.

Wenn irgend möglich, soll ferner zum Abmessen einer Flüssigkeit ein Maassgefäss von solcher Grösse benutzt werden, dass einmaliges Abmessen für eine Operation genügt und nicht dasselbe mehrmals gefüllt zu werden braucht.

Ferner soll die Einstellung der Maassflüssigkeit, ihre Urprüfung, auf eine Weise erfolgen, die den Bedingungen ähnlich

ist, unter welchen die Maassflüssigkeit bei der Analyse benutzt werden muss, dies besonders der Endreaction halber.

Man muss sich immer vergegenwärtigen, dass bei jeder Bestimmung, und sei sie im Uebrigen die allerschärfste, doch zwei Fehler gemacht werden. Einen Fehler, welcher jeder Methode als solcher anhaftet, und einen Beobachtungsfehler, welcher bei jeder Methode ziemlich der gleiche ist. Dieser letztere Fehler wird bedingt durch kleine Abweichungen an den Instrumenten, die auf gewöhnlichem Wege nicht nachgewiesen werden können, durch das Ablesen, welches absolut genau nicht auszuführen ist u. dgl. mehr. Diese Fehler können zwar nicht ganz vermieden, aber sie können ganz ausserordentlich eingeschränkt werden.

Endreaction.

Die Endreaction zeigt, wie ihr Name sagt, das Ende einer Reaction, einer Titration an. Ob dieselbe sich leicht und scharf beobachten lässt, übt auf die Brauchbarkeit einer maassanalytischen Methode ziemlichen Einfluss aus. Bei einigen Methoden lässt sich das Ende der Reaction in der titrirten Flüssigkeit selbst und scharf erkennen, so beim Titriren mit übermangansaurem Kali, da dessen rothe Farbe, mag auf das Eintreten oder Verschwinden derselben titrirt werden, eine sichere Beurtheilung zulässt. Auch in Jodlösung lässt sich beim Titriren derselben durch unterschwefligsaures Natron durch Verschwinden der erst braunen, dann gelben Farbe die Lösung das Ende der Reaction erkennen, schärfer aber noch dann, wenn der Jodlösung etwas Stärkekleister zugefügt wird. Dieser färbt die Flüssigkeit, so lange nur noch eine Spur Jod vorhanden ist, intensiv blau, sobald diese letzte Spur weggenommen ist, ist er dagegen ganz farblos. Der Stärkekleister dient hier als Indicator. Viele Methoden sind überhaupt nur mit Hilfe von Indicatoren zu Ende zu führen, viele erlangen durch Zusatz solcher grössere Schärfe. Zu ersteren gehören die alkalimetrischen. Bei diesen wird das Ende der Reaction durch den Farbenwechsel angezeigt, welchen der Indicator beim Uebergange aus einer sauren Flüssigkeit in eine neutrale oder alkalische oder umgekehrt, erleidet. Brauchbare Indicatoren hierfür sind Lakmus, Rosolsäure, Phenolphtaleïn, Cochenille. Zu den Methoden, welche durch Be-

nutzung eines Indicators grössere Schärfe erlangen, gehört die Titration der Haloidsäuren und Salze durch Silberlösung. Das Ende dieser Reaction ist mit einiger Genauigkeit daran zu erkennen, dass ein Tropfen der Titerflüssigkeit zuletzt keine Trübung mehr hervorbringt, weit schärfer aber an der Bildung von chromsaurem Silber. Letzteres bildet sich als rother Niederschlag erst nachdem alles Chlor, Brom, Jod ausgefällt ist und giebt dadurch einen sehr schönen Indicator ab, freilich nur für neutrale Flüssigkeiten, in sauren und alkalischen ist chromsaures Silber löslich. Bei anderen Methoden ist das Ende der Reaction nicht in den Flüssigkeiten selbst zu erkennen, sondern an einem herausgenommenen Tropfen derselben. Diesen bringt man mit einem anderen Körper oder einer Lösung zusammen und beobachtet, ob eine gewisse Reaction noch eintritt oder nicht mehr eintritt. Methoden, bei denen so verfahren werden muss, sind gewöhnlich umständlich und nicht vollkommen genau.

Ein kleiner Ueberschuss an Titerflüssigkeit ist natürlich zur Hervorbringung jeder Endreaction nöthig. Dass dieser Ueberschuss ein wie das andere Mal der gleiche sei und bei Berechnung der Analyse möglichst berücksichtigt werde, ist unbedingt nothwendig. Es soll deshalb immer thunlichst die gleiche Menge von dem Indicator zugesetzt und die Endreaction, wenn sie, wie es meist der Fall, verschieden stark auftreten kann, so weit es möglich stets in der gleichen Nuance hervorgebracht werden. Hierauf ist schon beim Einstellen der Maassflüssigkeit Rücksicht zu nehmen und deshalb wurde oben die Forderung gestellt, dass die Urprüfung den späteren Analysen sich anpassen solle.

Specielleres hierüber bei Besprechung der einzelnen Methoden.

Es bedarf hiernach keiner weiteren Auseinandersetzung darüber, dass Derjenige, welcher wirklich titriren lernen und genaue Analysen machen will, Titrirflüssigkeiten nicht fertig kaufen darf, sondern dieselben selbst und mit aller Sorgfalt herstellen muss.

Einige weitere allgemeine Regeln werden sich am bequemsten und ungezwungensten bei Besprechung der ersten Operationen im speciellen Theile geben lassen und wolle man hierüber die

ersten Abschnitte desselben vergleichen. Nur die Beobachtung einer Regel sei hier noch hervorgehoben und ganz besonders Anfängern an's Herz gelegt, der Regel, nämlich jede Bestimmung so oft auszuführen, bis sie hintereinander zwei übereinstimmende Resultate ergeben hat. Abgesehen davon, dass man nur dann mit Sicherheit für die Resultate der Untersuchungen garantiren kann, ist auch nichts als diese stete Selbstcontrole so geeignet, exaktes Arbeiten zu fördern, sowie Kenntniss davon zu erlangen, was die verschiedenen Methoden, was Maassgefässe und Waage in Bezug auf Genauigkeit zu leisten im Stande sind und was nicht. Nur wer diese Regel streng befolgt, wird wirklichen Nutzen aus seinen analytischen Arbeiten zu ziehen vermögen.

Die fertigen Maassflüssigkeiten bewahrt man ihren Eigenschaften entsprechend auf; da, wo besondere Vorsichtsmaassregeln erforderlich sind, wird dies im speciellen Theile angegeben werden. Da, wo solche nicht nothwendig sind, kann jede genügend grosse Flasche hierzu benutzt werden, wenn man dieselbe mit einem Ausguss versieht. Den letzteren stellt man her, indem man einen durchbohrten Kork mit einer ziemlich weiten, stumpfwinkligen Glasröhre versieht und diesen auf die betreffende Flasche aufsetzt. Das obere Ende der Glasröhre verschliesst man gleichfalls mit einem Kork. Eine solche Flasche zeigt Fig. 28, man kann mit derselben ohne Trichter in jede Bürette giessen.

Fig. 28.



Die Signatur jeder solchen Flasche muss, neben dem Namen der Flüssigkeit, enthalten die Stärke derselben, das Datum ihrer Herstellung und der mit ihr vorgenommenen Urprüfung; sind mehrere Urprüfungen möglich, auch die Art und Weise derselben.

Specieller Theil.

Sättigungsanalysen.

Sättigungsanalysen werden diejenigen maassanalytischen Bestimmungen genannt, welche auf der Sättigung von Basen durch Säuren (Alkalimetrie) oder von Säuren durch Basen (Acidimetrie) beruhen. Die meisten Säuren und Basen stellen ungefärbte Lösungen dar, welche ihr Aussehen auch nach der Neutralisation nicht verändern. Man kann die stattgehabte Sättigung deshalb nicht ohne Weiteres erkennen, sondern das Ende der Reaction wird bei allen diesen Bestimmungen durch den Farbenwechsel angezeigt, welchen ein zugesetzter Farbstoff (Indicator) beim Uebergange aus einer sauren Flüssigkeit in eine alkalische oder umgekehrt erleidet.

Es sind sonach für die Sättigungsanalysen, welche wohl auch, obschon nicht ganz richtig, sämmtlich alkalimetrische genannt werden, nothwendig:

Säure von bekanntem Gehalt,
Lauge von bekanntem Gehalt,
ein passender Indicator.

Die Säuren, welche sich für diese Zwecke am besten eignen, sind Schwefelsäure und Salzsäure.

Als Laugen können alle drei Aetzalkalien: Kaliumhydrat, Natriumhydrat und Ammoniak verwendet werden.

Indicatoren giebt es in grosser Anzahl, eine Aufzählung der hauptsächlichsten folgt unten; welcher derselben für den speciellen Fall am geeignetsten ist, hängt von mannigfaltigen, noch speciell zu erörternden Umständen ab.

Normalsäuren wie Normallaugen, welche eine der eben genannten Säuren oder Basen enthalten, gehören zu denjenigen

im Allgemeinen Theil bereits charakterisirten Maassflüssigkeiten (Seite 26), welche aus flüssigen resp. aus solchen festen Körpern dargestellt werden, die sich nicht absolut genau abwiegen lassen. Dieselben müssen deshalb mit geeigneten Flüssigkeiten oder Substanzen, welche als Ursubstanz oder Urmaass dienen, auf ihren Wirkungswerth geprüft und danach entsprechend eingestellt werden. Und zwar stellt man entweder die Säure gegen ein chemisch reines kohlensaures Salz ein und mit dieser Säure controlirt man dann die Lauge, oder man stellt die Lauge gegen eine krystallisirte, chemisch reine Säure ein und controlirt mit dieser Lauge dann die Normalsäure. Im ersteren Falle wählt man gewöhnlich als Ursubstanz das kohlensaure Natron, und man beendigt dann alle Operationen in saurer Lösung d. h. mit dem kleinen Ueberschuss von Säure, der zur Hervorbringung der Endreaction nothwendig ist, im letzteren Falle wählt man als Ursubstanz die Oxalsäure und beendigt in alkalischer Lösung, d. h. mit so viel überschüssiger Lauge, als zur Hervorbringung der Endreaction nöthig ist. Man titrirt auf sauer oder auf alkalisch, wie der Kunstausdruck lautet.

Welche Modification man zu wählen hat, hängt davon ab, welche Art Analysen später mit den Flüssigkeiten am häufigsten auszuführen sind, ob Bestimmungen der Basen oder der Säuren. Sind öfter Säuren zu bestimmen, so ist es besser, die Einstellung alkalisch bewirkt zu haben, denn sonst muss jede Säuretitration in eine Restmethode umgewandelt werden; sind öfter Alkalien zu bestimmen, so verhält es sich umgekehrt. In der Pharmacie, wie unter den gewöhnlichen technischen Analysen kommt die Bestimmung von Säuren weit öfter vor, als die der ätzendenden Alkalien und Erdalkalien; die Bestimmung der kohlensauren Salze ferner, welche gleichfalls oft vorkommt, ist weit besser als Restmethode mit Alkali zu beendigen, als als directe Methode mit Säure, wie unten dargelegt werden soll.

Eine Restmethode nennt man eine solche titrimetrische Methode, bei welcher von der zur Zersetzung dienenden Maassflüssigkeit eine mehr als genügende Menge abgemessen und zugesetzt wird, deren Rest nach vollendeter Reaction dann zurückgemessen wird.

Einstellung der Normallösungen gegen Oxalsäure.

Zur Herstellung einer Normallauge sind 56 *g* Kalihydrat resp. 40 *g* Natronhydrat erforderlich, wenn dieselben vollkommen trocken und frei von Carbonat sind, da diese Bedingungen aber nur die frisch dargestellten Hydroxyde erfüllen, und da es, wie schon im Allgemeinen Theil erwähnt, leichter ist, eine zu starke Lösung zu verdünnen, als eine zu schwache Lösung zu concentriren, so wiegt man am besten eine etwas grössere Quantität, 60—70 *g* Kalih4drat oder 45—50 *g* Natronhydrat ab, löst dasselbe auf, lässt bis zur Normaltemperatur abkühlen und füllt zum Liter auf.

War das Kali- oder Natronhydrat nicht frei von Kohlensäure zu erlangen, so muss die Lösung desselben mit Kalkmilch versetzt und erhitzt werden und dann durch Absitzenlassen geklärt werden.

Wird Ammoniak zur Herstellung der Normallauge verwandt, so sind von dem officinellen Liquor ammon. caust. 170 *g* zum Liter aufzufüllen. Das Aequivalent des Ammoniak, NH_3, ist 17, zum Liter Normalflüssigkeit gehören also 17 *g* NH_3, der officinelle Salmiakgeist soll 10 pCt. NH_3 enthalten, folglich sind 170 *g* desselben erforderlich. Auch hier nimmt man besser Anfangs eine etwas grössere Menge.

Dann schreitet man zur Herstellung der Oxalsäurelösung. Da das Aequivalent der Oxalsäure 63 ist, so sind zur Herstellung eines Liters Normaloxalsäure 63 *g* derselben erforderlich. Da aber zum Einstellen der Lauge bei weitem nicht 1 Liter dieser Lösung erforderlich ist, so bereitet man eine kleinere Quantität, 100—200 *ccm*, und wiegt dementsprechende Mengen reinster Oxalsäure ab.

Reinste Oxalsäure, welche beim Glühen keinen Rückstand hinterlässt, von oxalsauren Salzen herrührend, ist nicht leicht zu erlangen. In den meisten Fällen muss die Handelswaare gereinigt werden. Blosses Umkrystallisiren führt erst nach mehrfachen Wiederholungen zum Ziele. Besser ist es, die zu reinigende Säure mit soviel Alkohol, dass nicht Alles gelöst wird, zu behandeln, die alkoholische Lösung durch langsames Verdampfen zur Krystallisation zu bringen und die erhaltenen

Krystalle zu sammeln und durch Pressen zwischen Fliesspapier zu trocknen. Die Ausbeute ist hierbei wohl gering, man erhält aber auch sofort ganz reine Säure. Die Krystalle dürfen nicht durch Anwendung von Wärme, sondern müssen durch Pressen zwischen Fliesspapier getrocknet werden, damit dieselben nicht verwittern. Das Aeq. 63 entspricht einer Oxalsäure mit 2 Aeq. Krystallwasser.

Aus solcher aschefreien und unverwitterten Oxalsäure wird die erforderliche Menge Normallösung hergestellt.

Nun bringt man die einzustellende Lauge in die für dieselbe bestimmte Bürette, die in Zehntel getheilt sein muss, pipettirt von der Oxalsäure je nach der Grösse der Laugenbürette (da zweimaliges Fällen derselben bei einer Operation thunlichst zu vermeiden ist), 10—20 *ccm* ab, giebt den Indicator zu, stellt das Becherglas auf ein Blatt weisses Papier oder eine weisse Porzellanplatte oder hält es über diese, da so der Farbenwechsel des Indicators am schärfsten bemerkbar ist, und lässt Alkali zufliessen bis zum Eintritt der Endreaction. Man hält dabei das Becherglas mit der rechten, den Hahn der Bürette mit der linken Hand, nach jedem Zusatze umschwenkend. Die Handhabung des Quetschhahnes oder Glashahnes mit der linken Hand bietet im Anfang einige Schwierigkeiten, sie muss aber gelernt werden, da sonst ein rasches und elegantes Titriren nicht möglich ist. In Betreff des Abmessens und der weiteren Verdünnung der einzustellenden Maassflüssigkeit sind hierbei die im „Allgemeinen Theil“ unter „Einstellen der Maassflüssigkeiten“ gegebenen Regeln genau zu beachten.

Die Maassflüssigkeit darf nicht früher als richtig angesehen werden, als bis zwei genau übereinstimmende Versuche die Richtigkeit bestätigt haben, ein Versuch genügt nicht.

Mit dieser Lauge stellt man sodann die Normalsäure her. 146 *g* der officinellen Salzsäure zum Liter verdünnt, geben gerade eine Normalsäure, wenn das spec. Gew. der officinellen Salzsäure genau 1,124, entsprechend 25,0 pCt. HCl ist. Man prüft deshalb zweckmässig zuvor das spec. Gew. der benutzten Säure und wiegt eine demselben möglichst entsprechende Menge ab, um die verdünnte Säure gleich in einer der Normalsäure recht annähernden Stärke zu erhalten. Das Aequivalent der Salzsäure

ist 36,5, es gehören 36,5 *g* derselben zum Liter; 100 *g* der officinellen Säure enthalten 25 *g* HCl, 146 *g* derselben demnach 36,5 *g* HCl. Acidum sulfuricum purum der Pharmakopöe soll 94—97 pCt. Schwefelsäure enthalten, das Aeq. der (2 basischen) Schwefelsäure ist 48; es sind 48 *g* H_2SO_4 oder 40 *g* SO_3 zum Liter erforderlich und es müssen deshalb ca. 50 *g* der officinellen Säure zum Liter verdünnt werden. Von der empirischen Säurelösung pipettirt man nun 10 *ccm* ab und titrirt dieselbe mit Kalilauge bis zum Eintritt der Endreaction. Wurden mehr als 10 *ccm* KOH $^1/_{1000}$ hierzu verbraucht, so muss die Säure entsprechend verdünnt, wurden weniger als 10 *ccm* Lauge verbraucht, so muss noch von der officinellen Säure zugesetzt werden. Hiermit wird entsprechend fortgefahren bis die Säure genau einsteht. Immer aber misst man erst die Säure ab und titrirt dieselbe mit Lauge bis zur alkalischen Endreaction, nicht umgekehrt, Säure zur abgemessenen Lauge bis zum Eintritt der sauren Endreaction. Warum so verfahren werden muss, ist Eingangs dieses Artikels, wie auch im „Allgemeinen Theil" bereits erwähnt:

> Ein kleiner Ueberschuss an Titerflüssigkeit ist zur Hervorbringung jeder Endreaction erforderlich und es muss deshalb die Endreaction möglichst stets unter den gleichen Bedingungen und in gleicher Stärke hervorgerufen werden.

Der Ueberschuss, welcher zur Hervorbringung der Endreaction bei den Sättigungsanalysen erforderlich ist, ist verhältnissmässig gar nicht unbedeutend und seine Berücksichtigung deshalb hier ganz besonders nothwendig. Titrirt man auf sauer, so ist ein kleiner Ueberschuss an Säure nöthig, titrirt man auf alkalisch, ein kleiner Ueberschuss an Lauge. Auf letztere Weise ist die Einstellung der Lauge gegen die Ursubstanz, Oxalsäure, erfolgt. Da 10 *ccm* Lauge hinreichen, um 10 *ccm* Oxalsäure $^1/_{1000}$ zu sättigen und gleichzeitig noch die Endreaction auf alkalisch hervorzurufen, so muss der Gehalt der Lauge offenbar etwas grösser sein, als dem Aequivalent KOH entspricht. Trotzdem aber wird man mit solcher Lauge stets die richtigen Säuregehalte finden, so lange man mit derselben auf alkalisch titrirt, weil dieser Ueberschuss dann jedesmal gleichmässig nothwendig

ist, 10 *ccm* dieser Lauge entsprechen immer 10 *ccm* einer Säure von genau 1 Aeq. zum Liter. Titrirt man aber so eingestellte Lauge mit der Säure, so hat man einmal eine um ein wenig zu starke Lauge zu sättigen und dann auch noch den zur Hervorbringung der Endreaction nöthigen Ueberschuss der Säure anzuwenden, man erhält Resultate, welche der Wahrheit nicht entsprechen. Wird deshalb die Lauge nur zum Einstellen einer anderen Säure benutzt, so muss wieder so verfahren werden, dass die Lauge zuletzt im Ueberschuss, und zwar in möglichst stets gleich grossem Ueberschuss, sich befindet. Die Beachtung des Gesagten ist um so nothwendiger, als trotzdem noch eine ganze Anzahl Fehlerquellen übrig bleiben, welche durch die Benutzung von Indicatoren in der Alkalimetrie bedingt werden, theils solcher, welche von den Eigenschaften der einzelnen Indicatoren abhängen. Zu den ersteren gehört, dass es bei aller Achtsamkeit nicht immer möglich ist, die Endreaction stets durch den gleichen Ueberschuss genügend sichtbar zu rufen, denn ist die Menge der zu titrirenden Flüssigkeit gross, so muss auch der Ueberschuss grösser sein, um die Reaction hervorzurufen, 0,05 *ccm* freies Alkali bringen in 20 *ccm* Flüssigkeit eine andere Reaction hervor, als in 200 *ccm* und mehr. Ist ferner der Ueberschuss auch bei 2 Titrationen der gleiche, so kann derselbe doch bei der Berechnung verschieden ins Gewicht fallen. Von einer Normallauge, welche so eingestellt ist, dass 20 *ccm* derselben hinreichen, um 20 *ccm* Oxalsäure zu sättigen und eine deutliche, aber nicht zu starke Endreaction hervorzurufen, werden für 50 *ccm* Oxalsäure nicht ganz 50 *ccm*, für 5 *ccm* Oxalsäure aber etwas mehr erforderlich sein, da der für die Endreaction erforderliche Ueberschuss diesen Flüssigkeitsmengen nicht entsprechend wächst oder sinkt.

Diese Thatsachen fordern zu aller Sorgfalt auf; sie zeigen zugleich, dass derjenige Indicator der geeignetste sein muss, in welchem durch den geringsten Ueberschuss eine intensive Farbenreaction hervorgerufen wird, mag diese Farbenreaction nun bestehen in einem Wechsel der Farbe, oder in dem Auftreten einer Farbe in einer vorher farblosen Lösung, oder endlich in dem Verschwinden der Farbe aus einer gefärbten Lösung.

Einstellungen der Normallösungen gegen kohlensaures Natron.

Man bereitet eine Lösung von reinem kohlensauren Natron im Aeq. (53), wie man die entsprechende Lösung der Oxalsäure bereitet hat. Das kohlensaure Natron stellt man in nöthiger Reinheit entweder her aus krystallisirtem kohlensauren Natron, das durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt worden ist. Man befreit es durch Trocknen vom grössten Theile seines Krystallwassers und glüht es scharf, lässt im gut schliessenden Exsiccator erkalten und wägt sofort ab, da dasselbe hygroskopisch ist. Oder man stellt dasselbe durch Glühen aus doppelt kohlensaurem Natron her, da letzteres häufiger chemisch rein vorkommt, als einfach kohlensaures Natron. Man kann doppelt kohlensaures Natron, das noch Reactionen auf Schwefelsäure und Chlor giebt, auch reinigen, indem man es in einen Trichter eingedrückt, mit Fliesspapier bedeckt, und mit destillirtem Wasser bis zum Verschwinden der erwähnten Reactionen auswäscht. Das Fliesspapier hat hierbei nur den Zweck, die gleichmässige Vertheilung des aufgegossenen Wassers zu bewirken.

Man verfährt nun ähnlich wie beim Einstellen gegen Oxalsäure, nur füllt man die Bürette mit der einzustellenden Säure. Die abgemessene Natronlösung giebt man in ein Becherglas oder eine Porcellanschaale, fügt den Indicator zu, erwärmt die Flüssigkeit und lässt sodann langsam und portionenweise die Säure zufliessen. Nach jedesmaligem Zusatz bedeckt man das Gefäss wieder mit einem Uhrglase und erwärmt, bis die Kohlensäureentwickelung zum grössten Theile vorüber ist. Zuletzt fügt man die Säure nur noch tropfenweise zu, nach jedesmaligem Zusatze kurze Zeit erwärmend und wartend, ob die nach dem Zusatz der Säure eingetretene Endreaction durch das Erwärmen nicht wieder verschwindet. Sobald die Endreaction nicht mehr verschwindet, ist die Operation beendet, man wiederholt die Versuche bis übereinstimmende Resultate erhalten werden und vollführt sodann das weitere Einstellen der Säure und mit dieser das Einstellen der Lauge mit allen den Kautelen, welche bereits oben angegeben worden sind, wobei insbesondere auch auf das betreffs der Erzielung einer gleichmässigen und scharfen Endreaction Gesagte zu achten ist.

Indicatoren für die Sättigungsanalysen.

Lackmustinctur. Diese wurde früher ganz allgemein und fast ausschliesslich benutzt. Der Lackmusfarbstoff hat den Vortheil, sowohl in saurer als in alkalischer Flüssigkeit eine bestimmte Farbe zu besitzen, dagegen den Nachtheil, dass der Uebergang der rothen Farbe in die blaue und umgekehrt nicht scharf und plötzlich geschieht, sondern dass erst eine violette Nüance auftritt, welche leicht zu Irrthümern Veranlassung geben kann. Der Farbstoff, welcher die Ursache dieser violetten Nüance ist, kann zum grössten Theil aus dem Lackmus durch Extrahiren desselben mit Alkohol entfernt werden. Die Manipulation ist ein wenig umständlich, Denjenigen aber, welche mit Lackmus arbeiten wollen, ist doch sehr zu empfehlen, dieselbe vorzunehmen, da hierdurch der Lackmus an Brauchbarkeit für die Analyse sehr gewinnt. Eine andere gute Vorschrift zur Bereitung empfindlicher Lackmustinctur ist folgende:

„Man ziehe eine nicht zu kleine Menge sehr fein gemahlenen, käuflichen Lackmus mit kaltem Wasser bis zur beginnenden Erschöpfung aus und dampfe die Lösung mit feinem Sande ein. Während des Eindampfens setze man so viel Salzsäure zu, dass die Flüssigkeit nach dem Entweichen der Kohlensäure stark roth gefärbt erscheint. Das so erhaltene, vollkommen trockene, braunrothe Fulver zerreibe man, wasche es auf grossen, glatten Filtern zuerst mit heissem und dann mit kaltem Wasser aus und trockne den Rückstand auf dem Wasserbade vollständig. Derselbe enthält auf dem Sande niedergeschlagen den eigentlich wirksamen Bestandtheil des Lackmus, das Azolitmin Kane's, welches in alkalifreiem Wasser so gut wie ganz unlöslich ist. Die in das Filtrat übergegangenen Stoffe bleiben bei der gewöhnlichen Bereitungsweise alle in der Lackmustinctur und beeinträchtigen die Schärfe der Reaction nicht unbedeutend.

Um aus dem so erhaltenen Pulver nun die zum Gebrauche fertige Lösung herzustellen, braucht man dasselbe nur auf einem Filter mit heissem Wasser und einigen Tropfen Ammoniak zu übergiessen, wodurch sich der Farbstoff löst, und bis zur Erschöpfung des Sandes auszuwaschen (was man in wenigen Minuten erreicht). Das Filtrat wird nun mit einigen Tropfen

Schwefelsäure angesäuert und dann wieder neutralisirt und bildet nun, wie der Verfasser der Vorschrift sagt: „einen Indicator, der selbst den weitgehendsten Ansprüchen an Schärfe und Schnelligkeit des Ueberganges genügt".

Cochenilletinctur. Dieselbe färbt saure oder neutrale Flüssigkeiten gelbroth, alkalische violett. Der Farbenwechsel ist sehr deutlich sichtbar, wenn auch die Farbe nicht gerade intensiv genannt werden kann, beim Titriren saurer Flüssigkeiten durch alkalische; umgekehrt, beim Titriren alkalischer Flüssigkeiten durch saure, ist das Erkennen der Endreaction schwieriger.

Einen Vorzug besitzt die Cochenilletinctur dadurch vor fast allen Indicatoren, dass die violette Nüance derselben nicht durch ätzende, sondern auch durch kohlensaure Alkalien und Erdalkalien hervorgerufen wird und dass freie Kohlensäure diese violette Farbe nur wenig alterirt. Man kann deshalb Flüssigkeiten, welche neben Mineralsäuren freie Kohlensäure enthalten (wie bei der Analyse von Potasche, Soda u. dergl.) mit Cochenilletinctur als Indicator direct titriren, ohne auch die letzten Spuren von Kohlensäure entfernen zu müssen, wie es bei fast allen anderen Indicatoren der Fall. Auch schadet es bei Verwendung der Cochenilletinctur als Indicator wenig, wenn die Kali- oder Natronlauge etwas Kohlensäure angezogen hat, während Lackmus, und Rosolsäure in solchem Falle zweifelhafte, Phenolphtaleïn aber ganz unbrauchbare Resultate geben.

In Flüssigkeiten, welche Salze der Essigsäure enthalten, kann Cochenilletinctur nicht verwandt werden, denn diese rufen die violette Farbe gleichfalls hervor, auch Metallsalze (besonders von Eisen und Thonerde) dürfen nicht gegenwärtig sein, da dieselben die Nüance beeinflussen. Der Farbstoff der Cochenille (Carminsäure) wird durch den Sauerstoff der Luft zersetzt, besonders leicht in alkalischer Lösung. Die Cochenilletinctur muss deshalb in kleinen gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden. Mit derselben tingirte Flüssigkeiten sollen vor Beendigung der Titration nicht sehr lange stehen.

Phenolphtaleïnlösung. Eine mit wenigen Tropfen dieser Lösung versetzte Flüssigkeit wird durch den geringsten Ueberschuss freien Alkali's intensiv purpurroth gefärbt, wärend in

neutraler und saurer Flüssigkeit das Phenolphtaieïn farblos ist. Man könnte keinen besseren Indicator für die Alkalimetrie wünschen als Phenolphtaleïn, wenn dasselbe bei Anwesenheit von Kohlensäure und von Ammonsalzen zu brauchen wäre. Aber freie Kohlensäure entfärbt eine geröthete Phenolphtaleïnlösung, kohlensaure Salze röthen die Phenolphtaleïnlösung nicht, Ammonsalze und freies Ammon bewirken ein eigenthümliches Verblassen der Farbe. Hieraus folgt, dass man saure Flüssigkeiten, welche Kohlensäure enthalten, mit Phenolphtaleïn als Indicator nicht titriren kann, doch ginge dies an, da sich aus diesen die Kohlensäure verjagen lässt, es folgt aber auch, dass eine Lauge, welche Kohlensäure angezogen hat — und von minimalen Spuren Kohlensäure ist kaum eine frisch bereitete Kali- oder Natronlauge frei — mit Phenolphtaleïn unrichtige Resultate giebt. Dasselbe kann deshalb leider nicht so oft benutzt werden, als seine sonstigen ausgezeichneten Eigenschaften wünschenswerth machen.

Rosolsäurelösung. Durch Auflösung von 1 Theil Rosolsäure in 20 Theile Weingeist hergestellt. Diese Lösung sieht dunkel gefärbt aus. Neutrale Flüssigkeiten färbt dieselbe röthlich gelb, saure gelb, alkalische roth oder violett. Kohlensäure beinträchtigt die Reaction, jedoch bei Weitem nicht so, als bei Phenolphtaleïn. Ammonsalze schaden nicht, während freies Ammoniak die Rosolsäure ebenso schön roth färbt, als dies die entsprechenden fixen Alkalien thun. Die Rosolsäure ist ein sehr zuverlässiger Indicator, ihre Farbenübergänge sind, wenn auch nicht von überraschender Schärfe, so doch sicher und werden von Verschiedenen nicht so verschieden gesehen, wie dies bei Lackmus der Fall ist. Schreiber dieses benutzt dieselbe seit Jahren mit gutem Erfolge.

Zuletzt sei noch der Tropaeoline gedacht. Tropaeolin OO und Tropaeolin OOO würden sehr gute Indicatoren abgeben, wenn die Darstellungsweisen derselben bekannt, oder dieselben im Handel immer ganz gleichmässig zu erlangen wären. Beides ist leider nicht der Fall und man kommt deshalb, wenn man sich mit diesen Indicatoren eingerichtet hat, leicht in Verlegenheit, wenn man neues Material erhält. Tropaeolin OO ist besonders ausgezeichnet dadurch, dass dasselbe nur mit freien Mineralsäuren und Oxalsäure roth wird (seine Lösung ist hellgelb),

weder saure kohlensaure Salze, noch sauer reagirende Metallsalze (Alaun), noch freie Kohlensäure stören die Reaction, wenn man wirkliches Tropaeolin OO zur Verwendung nehmen kann.

Die Zahl der fernerweit zur Verwendung empfohlenen Indicatoren ist noch eine sehr grosse, doch dürfte keiner derselben von den oben aufgezählten wesentliche Vorzüge besitzen. Welcher Indicator aber auch verwandt wird, stets muss derselbe bei der Controle der Normalflüssigkeiten benützt worden sein, ehe er für die Analyse in Benutzung gezogen werden kann. Niemals soll eine Normallösung, welche beispielsweise mit Rosolsäure eingestellt worden ist, ohne weiteres zu Prüfungen verwandt werden, bei denen etwa Cochenille als Indicator dient. In welcher Weise durch einen solchen Wechsel der Indicatoren Unrichtigkeiten hervorgebracht werden können, mögen die Ergebnisse folgender Versuche zeigen:

Eine Normalsalzsäure stimmte mit einer frisch bereiteten, kaum merklich kohlensäurehaltigen Kalilauge ganz genau zusammen, wenn der Indicator Phenolphtaleïn war. War der Indicator Rosolsäure, so wurden jedoch 0,05 *ccm*, war der Indicator Cochenilletinctur, so wurden 0,2 *ccm* Kalilauge weniger (bei Verwendung von 20 *ccm* Säure) bis zum Hervorrufen der Endreaction verbraucht. Diese Differenzen waren nur der in der Kalilauge enthaltenen Kohlensäure zuzuschreiben, denn es trat auch bei Phenolphtaleïn die Reaction schon bei der richtigen Menge Kalilauge vorübergehend auf, dieselbe verschwand aber wieder; bis zur dauernden Färbung musste man die oben angegebene Menge zusetzen.

1 *g* Oxalsäure in Wasser gelöst gebrauchte von dieser Kalilauge mit Phenolphtaleïn als Indicator 15,85 *ccm* KOH $^1/_{1000}$, mit Cochenilletinctur als Indicator 15,70 *ccm*.

Um nicht zu öfteren Einstellungen mit verschiedenen Indicatoren genöthigt zu sein, gilt es deshalb, denjenigen herauszusuchen, welcher für die meisten Verwendungen geeignet ist, denn einen Indicator, der für alle Sättigungsanalysen gleich gut passt, giebt es nicht. Bei der Wahl des Indicators kommt erstens in Betracht, ob man auf sauer oder auf alkalisch titrirt, zweitens, welche Normallauge man benützt, und drittens, welche Farbenübergänge man persönlich am besten unterscheiden kann.

Für 1) gilt der Erfahrungssatz, dass es leichter ist, das Auftreten, als das Verschwinden einer Farbe zu beobachten, dass, titrirt man auf sauer, ein Indicator zu wählen ist, der in saurer Lösung, titrirt man auf alkalisch, ein solcher, der in alkalischer Lösung sich färbt. Für saure Lösungen giebt es viel weniger solche Farbstoffe (Lackmus, Tropaeolin) als für alkalische. Für 2) ist zu beachten, dass manche Indicatoren sich gegen kohlensaure und Aetzalkalien verschieden verhalten, Phenolphtaleïn z. B. wird durch letztere roth gefärbt, durch erstere nicht, Normallaugen aus fixen Alkalien aber sind selten ganz frei von Kohlensäure. Dies kommt wegen der Entwickelung freier Kohlensäure beim Zusammenbringen solcher Lauge mit Säure auch für Lackmus und Rosolsäure in Betracht, da diese durch freie Kohlensäure alterirt werden. Normalammon zieht keine Kohlensäure an, ist aber mit Phenolphtaleïn gar nicht zu verwenden. Für 3) endlich gilt der Erfahrungssatz, dass manche Menschen gewisse Farbenübergänge schwer zu verfolgen vermögen, andere dagegen leicht, es ja genugsam bekannt ist, dass sonst ganz gut Sehende für manche Farben farbenblind sind.

Der vielseitigsten Verwendung fähig sind zweifellos Lackmus und Rosolsäure, bei einzelnen Bestimmungen haben wohl Cochenilletinctur und Phenolphtaleïn Vorzüge vor denselben, bei sehr vielen dagegen haben sie Nachtheile, und sind bei manchen ganz unbrauchbar.

Demjenigen, welcher in der Wahl seiner Normallösungen und Indicatoren vollständig freie Hand hat, möchte ich empfehlen, als Säure Normalschwefelsäure, als Lauge Normalammoniak, als Indicator Rosolsäure zu wählen und dieselben gegen Oxalsäure, also alkalisch, einzustellen. Alle Sättigungsanalysen kann man zwar mit diesen dreien nicht gleich gut ausführen, aber bei der weitaus grössten Zahl derselben bieten die Genannten grosse Vorzüge.

Mit Normalschwefelsäure kann man bei Zersetzungen von Salzen, welche in der Wärme ausgeführt werden müssen, unbesorgt kochen, ohne ein Verflüchtigen wie bei Salzsäure befürchten zu müssen, wenn schon auch bei letzterer die Gefahr nicht so gross ist, sobald verdünnte Lösungen benutzt werden.

Normalammon hat vor Normalnatron und vor Normalkali

den sehr grossen Vorzug, dass es keine Kohlensäure anzieht. Die Eigenschaft der letztgenannten, leicht Kohlensäure anzuziehen, bildet eine Quelle so vielfacher Umständlichkeiten bei der Aufbewahrung und Verwendung derselben, dass dagegen der eine Uebelstand, welchen das Normalammon hat, nicht in der Wärme verwendbar zu sein, kaum in Betracht kommt. Die Flüchtigkeit des Normalammons ist nicht bedeutend, ich kann dies gegenüber anderen Ansichten auf Grund langjähriger Erfahrungen bestimmt behaupten.

Rosolsäure endlich giebt mindestens ebenso scharfe Farbenübergänge als Lackmus, und seine Lösung ist dabei weit einfacher herzustellen, als empfindliche Lackmustinctur.

Da aber die deutsche Pharmakopöe das Vorräthighalten gewisser Normallösungen und Indicatoren vorschreibt, so hat der Apotheker in Bezug auf die Wahl seiner Lösungen mindestens insofern nicht vollständig freie Hand, als er die Lösungen der Pharmakopöe vorräthig haben muss und von der Richtigkeit derselben sich doch nur durch öftere Benutzung und Controle überzeugen kann.

Da nun mit den Lösungen der Pharmakopöe bei Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln die meisten Sättigungsanalysen zweifellos gut ausgeführt werden können, so dürfte es für die officinellen Prüfungen und gewöhnlichen Untersuchungen nicht nothwendig sein, andere alkalimetrische Flüssigkeiten darzustellen und zu verwenden, als die vorgeschriebenen. Es soll deshalb auch in dem Folgenden auf diese officinellen Flüssigkeiten hauptsächlich Rücksicht genommen werden und nur da, wo dieselben zu Unrichtigkeiten Veranlassung geben können, soll dies bei den einzelnen Operationen erwähnt und sollen andere Vorschläge gemacht werden. Die Pharmakopöe bestimmt über die Bereitung und Prüfung der hier in Betracht kommenden Maassflüssigkeiten:

Acidum hydrochloricum volumetricum. Normalsalzsäure „146 *g* der officinellen Salzsäure von 1,124 sp. Gew. werden mit destillirtem Wasser zum Liter verdünnt. 1 *g* reinstes frisch geglühtes Natriumcarbonat muss 18,8 *ccm* dieser Säure zur Sättigung verbrauchen“.

Liquor Kalii hydrici volumetricus. Normalkalilösung. „Eine reine, farblose und kohlensäurefreie Kalilauge. 1 *g* Oxalsäure muss 15,9 *ccm* dieser Kalilauge zur Sättigung verbrauchen.“

Solutio Phenolphtaleïni. Phenolphtaleïnlösung. „1 *g* Phenolphtaleïn wird in 100 *g* verdünntem Weingeist gelöst. Die Lösung sei farblos.

Tinctura Coccionellae. Cochenille-Tinctur. „3 *g* gepulverte Cochenille, 50 *ccm* Weingeist, 200 *ccm* Wasser werden macerirt und filtrirt. Die Lösung sei rothgelb. Dieser Farbstoff dient als Indicator bei der volumetrischen Bestimmung der Alkalicarbonate“.

Die Pharmakopöe schreibt anscheinend für Säure und Lauge gesonderte Urprüfungen vor, doch wird man nicht irren mit der Annahme, dass die betreffenden Vorschriften nur Gehaltsnormirungen darstellen sollen, insbesondere, da die entsprechenden Lösungen gleichzeitig Normalflüssigkeiten, also so genannt werden, wie es in der wissenschaftlichen Welt schon lange gebräuchlich ist, Lösungen zu nennen, die 1 Aeq. in Grammen pro Liter enthalten.

Die von der Pharmakopöe gegebenen Vorschriften sind übrigens in diesem Falle nicht sehr glücklich gewählt, da die angegebenen Mengen der Lösungen beide nicht genau 1 *g* der als Urmaass dienenden Substanz sättigen:

Natr. carb. hat das Aeq. 53, und 1 *g* desselben soll 18,8 *ccm* HCl $^{1}/_{1000}$ sättigen

$$0{,}053\ g \times 18{,}8 = 0{,}9964\ g$$

Acid. oxalic. hat das Aeq. 63, und 1 *g* desselben soll 15,9 *ccm* KOH $^{1}/_{1000}$ sättigen

$$0{,}063\ g \times 15{,}9 = 1{,}0017\ g.$$

Die Säure wird also im Ueberschuss bleiben, die Lauge nicht ganz zureichen, wenn beide genau eingestellt sind.

Es kann nun nicht die Absicht der Pharmakopöe sein, dass die Maassflüssigkeiten nicht ganz genau eingestellt sein sollen, sondern die Differenzen rühren wohl davon her, dass man für das Urmaass hat eine runde Zahl (1 *g*) geben wollen, gleichzeitig aber sich gescheut hat, die Zahlenangaben für die erforderlichen Cubikcentimeter bis auf die zweite Decimale auszu-

dehnen. Letzteres ist auch nur zu billigen, denn 18,87 *ccm*, wie z. B. für die Salzsäure nothwendig wären, kann nirgend genau abgelesen werden. Es wäre darum weit rationeller gewesen, das Urmaass seinem Aeq. entsprechend anzugeben, also für kohlensaures Natron 1,06 *g* $(2 \times 53) = 20{,}0$ *ccm*, für Oxalsäure 0,63 oder auch 0,945 $(1^1/_2 \times 63) = 10{,}0$ *ccm* resp. 15,0 *ccm*, es ergeben sich dann für die erforderlichen Cubikcentimeter runde Zahlen, während das Abwiegen auch nicht schwieriger wurde, denn 1,06 *g* ist weder schwieriger, noch weniger genau abzuwiegen als 1 *g*. Bei Controle der Normalflüssigkeiten ist deshalb auch stets auf die zuletzt angegebene wissenschaftliche Weise zu verfahren.

Die Einstellung der Normalsalzsäure und Normalkalilauge wird nun am besten erfolgen mit Oxalsäure als Grundlage, so dass alle Operationen in alkalisch beendet werden. Die Einstellung gegen kohlensaures Natron ist, wie aus dem betreffenden Abschnitte hervorgehen wird, an sich weit umständlicher, als die gegen Oxalsäure, dann sind die Endreactionen mit den Indicatoren auf alkalisch weit schärfer als auf sauer, endlich ist die Zahl der bequemer auf alkalisch zu endenden Analysen eine weit grössere (Säuren und kohlensaure Salze). Letztere durch die Restmethode, titrirt man sie auf sauer, so ist sehr viel Zeit erforderlich.

Man wiegt demnach die oben angegebenen Mengen officineller Salzsäure und Kalihydrat ab und stellt unter Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln die Lösungen genau ein. Als Indicator möchte ich hierzu empfehlen, Rosolsäure oder empfindliche Lackmustinctur zu verwenden, nicht einen der von der Pharmacopöe aufgezählten Indicatoren. Denn die Cochenilletinctur kann bei Titrirung der Essigsäuren, der Ameisensäure und der Aluminiumpräparate, selbst der rohen Potasche, wenn diese eisen- und thonerdehaltig ist, nicht angewandt werden, Phenolphtaleïn aber ist unbrauchbar, sobald die Kalilauge Kohlensäure angezogen hat, dies aber ist kaum zu verhindern. Ich habe früher selbst, und noch in der Abhandlung im Pharm. Kal. 1883 das Phenolphtaleïn mehr empfohlen, ich habe mich aber mittlerweile überzeugt, dass man aus dem eben angeführten Grunde mit demselben sehr leicht unrichtige Resultate erhält, bei Rosol-

säure und bei Lackmustinctur stört die Kohlensäure zwar auch, aber nicht so sehr.

Wer sich trotzdem streng an die Forderungen der Pharmakopöe halten will, muss mit Cochenilletinctur und mit Phenolphtaleïn einstellen, kohlensäurefreie Kalilauge wird mit beiden gleiche Resultate geben, hat die Kalilauge eine Zeit lang gestanden, wird sie vor der Verwendung gegen die Normalsalzsäure mit Hilfe des Indicators, der für die betreffende Operation nothwendig ist, geprüft, ob sie noch gleiche Theile der Säure sättigt.

Fig. 29.



Gegen allzu leichtes Eindringen der Kohlensäure muss die Kalilauge übrigens auf jeden Fall geschützt sein, es geschieht dies so, wie auf Fig. 29 angegeben. Durch den Kork der Flasche geht der untere Theil eines Rohrs (Chlorcalciumrohr), welches mit einem Gemisch von Glaubersalz und Aetzkalk gefüllt ist. Die Luft kann in solcher Flasche ungehindert circuliren, sie wird aber, ehe sie eintritt, von der Kohlensäure befreit, es ist dies besser, als noch so dichte Korke aufzusetzen, denn ganz lässt sich der Zutritt auch durch diese nicht verhindern. Hat die Flasche unten eine Abflussöffnung, so dass sie, um Kalilauge zu entnehmen, gar nicht geöffnet zu werden braucht, so lässt sich die Lauge noch länger kohlensäurefrei erhalten. Aehnliches lässt sich erreichen dadurch, dass der Kork der Kaliflasche zweimal durchbohrt wird und durch die andere Oeffnung ein Heberrohr eingeführt wird.

Acidimetrische Sättigungsanalysen, welche die Pharmakopöe vorschreibt.

Acetum. Soll 6 pCt. Essigsäure enthalten und 10 *g* desselben 10 *ccm* KOH $^1/_{1000}$ zur Sättigung bedürfen.

Acetum pyrolignosum crudum und

Acetum pyrolignosum rectificatum sollen sich ebenso verhalten.*)

Acetum scillae soll 5,1 pCt. enthalten und 10 *g* deshalb 8,5 *ccm* Normallauge zur Sättigung bedürfen.

Acidum acetic. soll 96,0 pCt. Essigsäure enthalten, 1 *g* derselben 16,0 *ccm* Normallauge neutralisiren.

Acidum acetic. dilut. soll 30 pCt. Essigsäure enthalten, 10 *g* derselben 50 *ccm* Normallauge sättigen.

Von diesen 6 Titrationen zur Ermittelung des Essigsäuregehaltes kann man die ersten vier ohne einen grossen Fehler zu machen, so ausführen, dass man nicht 10 *g* der zu prüfenden Säuren abwiegt, sondern 10 *ccm* abmisst, da das specifische Gewicht nur sehr wenig über 1,00 ist. Man giebt zu je 10 *ccm* einen Tropfen Indicatorlösung**) und lässt aus der Bürette Lauge bis zur deutlichen und dauernden (etwaigen CO_2-Gehaltes der Lauge wegen) Endreaction zufliessen. Um die Farbenveränderung im rohen Holzessig erkennen zu können, muss man denselben mit Wasser verdünnen, auch von dem Indicator etwas mehr zusetzen als gewöhnlich, da die braune Farbe die Beurtheilung der Endreaction etwas erschwert, es ist deshalb in diesem Falle ebenso sicher, wenn man die Bestimmung als Tüpfelanalyse zu Ende führt. Man nimmt nach jedesmaligem Zusatz der Lauge mit einem dünnen Glasstab einen Tropfen heraus, bringt den-

*) Da die Wirksamkeit des Holzessigs doch wesentlich auf seinem Gehalte an Empyreuma beruht, so sollte auch auf dieses geprüft und die Anforderungen an eine ächte Waare (nach Vulpius) noch dahin ergänzt werden, dass dieselbe das Zehnfache ihres Volumens Liquor Kalii permang. vol. (siehe weiter unten) entfärbe und, in einer Probe dem Sonnenlicht ausgesetzt, sich innerhalb weniger Stunden dunkler färbe (Pharmac. Centralh. XXIV. 288.)

**) Cochenilletinctur darf hier nicht verwandt werden.

selben auf blaues Lackmuspapier und sieht, ob noch Röthung desselben eintritt.

Tüpfelanalysen sind umständlicher und weniger genau als solche, bei denen der Endpunkt direct in der Flüssigkeit gesehen werden kann, man vermeidet dieselben deshalb nach Thunlichkeit. Bei sehr dunkel gefärbten Untersuchungsobjecten lassen sie sich aber auch in der Alkalimetrie nicht immer vermeiden.

Da von Acid. acetic. sich 1 *g* nicht leicht auch nur annähernd genau abwiegen lässt, so nimmt man zweckmässig eine etwas grössere Menge, bringt dieselbe mit Wasser zu einem bestimmten Volumen und nimmt einen aliquoten Theil zur Titration. Man wird die Gehaltsbestimmung der Essigsäure zweckmässig mit der Bereitung der verdünnten Essigsäure verbinden. Von dieser letzteren 10 *g* zur Titration zu nehmen ist nicht nöthig, selbst unzweckmässig, weil man dann eine sehr grosse Menge Kalilauge zur Sättigung bedarf. Man wiegt so viel ab, dass man mit 20 *ccm* KOH $^1/_{1000}$ zur Sättigung ausreicht, oder man wiegt eine grössere Menge ab, verdünnt und nimmt einen aliquoten Theil. Es ist auch nicht nöthig, gerade runde Mengen (1, 2 *g*) abzuwiegen, man kann eine kleine Quantität in ein tarirtes Bechergläschen bringen, die Menge feststellen, titriren und nun berechnen.

Wenn man von den concentrirteren Säuren kleine Quantitäten abwiegt, muss man dieselben, bevor Lauge zutitrirt wird, mit dem 5—10fachen ihres Gewichtes Wasser verdünnen.

Essigsäure hat das Aequivalentgewicht 60. Ein jeder Liter Normallauge entspricht demnach 60 *g* Essigsäure, ein Cubikcentimeter dem eintausendsten Theile, 0,060 *g*, derselben.

Beispiele:

10 *g* Essig gebrauchten zur Sättigung 10 *ccm* KOH $^1/_{1000}$, 1 *ccm* KOH $^1/_{1000}$ ist = 0,060 Essigsäure, 10 *ccm* demnach = 0,60. In 10 *g* Essig sind 0,60 *g* Essigsäure, in 100 *g* demnach 6 *g* oder 6,0 pCt.

10 *g* Essig gebrauchten 11,2 *ccm* Lauge

$0{,}060 \times 11{,}2 = 0{,}672 = 6{,}72$ pCt. Essigsäure.

10 *g* Acetum scillae gebrauchten 8,5 *ccm* Lauge

$0{,}060 \times 8{,}5 = 0{,}51 = 5{,}1$ pCt. Essigsäure.

9,5 *g* Essigsäure in Wasser gelöst und auf 100 *ccm* gebracht, hiervon 10 *ccm* abpipettirt, gebrauchten zur Sättigung 15,2 *ccm* Normallauge

$0{,}060 \times 15{,}2 = 0{,}912$ *g* Essigsäure.

Sind in 10 *ccm* 0,912 *g*, so sind in 100 *ccm* 9,12 *g* Essigsäure, 9,5 *g* waren von der zu prüfenden Essigsäure abgewogen worden

$9{,}5 : 9{,}12 = 10 : x = 96{,}0$ pCt.

Acidum formicic. soll 25 pCt. Ameisensäure enthalten, 10 *g* derselben 54,35 *ccm* Kalilauge bedürfen.

Zu titriren wie Acid. acetic. dilut. Ameisensäure hat das Aequivalent 46.

$0{,}046 \times 54{,}35 = 2{,}5001$ für 10 *g* oder 25 pCt.

Acidum hydrochloric. soll 25 pCt. Chlorwasserstoffsäure enthalten. 2 *g* sollen 13,7 *ccm* Kalilauge zur Sättigung bedürfen. Zu titriren wie Acid. acetic. conc. unter gehöriger Verdünnung. Chlorwasserstoffsäure hat das Aeq. 36,5.

$0{,}0365 \times 13{,}7 = 0{,}50005$ für 2 *g* oder 25,0 pCt.

Acidum hydrochloric. crud. soll mindestens 29,0 pCt. HCl enthalten. Gesetzt, man habe 11 *g* der Säure abgewogen, zu 100 *ccm* verdünnt, 20 *ccm* abpipettirt und für diese zur Sättigung verbraucht 17,6 *ccm* Kalilauge, so enthielte dieselbe 29,2 pCt. und würde, da die Pharmakopöe nur eine untere Grenze festsetzt, zulässig sein.

20 *ccm* der verdünnten Säure gebrauchten 17,6 *ccm* Normallauge, da jeder Cubikcentimeter der letzteren 0,0365 *g* HCl entspricht, so ist die Rechnung folgende:

$0{,}0365 \times 17{,}6 = 0{,}6424$ *g* HCl

$0{,}6424 \times 5{,}0$ (da $^1/_5$ der abgewogenen Menge zur Titration verwendet) $= 3{,}212$

11 *g* : 3,212 *g* = 100 : x = 29,2 pCt.

Acidum nitricum soll 30 pCt. Salpetersäure enthalten, 3 *g* = 14,3 Kalilauge sein.

Das Aeq. der Salpetersäure ist 63.

$0{,}063 \times 14{,}3 = 0{,}9009$ für 3 *g* oder 30,0 pCt.

Acidum phosphoric. Es ist nur gesagt, dass dieselbe 20 pCt. Phosphorsäure enthalten müsse. Der bei der Salpetersäure gegebenen Anleitung folgend würde man dann sagen müssen, dass

3 *g* der officinellen Phosphorsäure 18,4 *ccm* KOH $^1/_{1000}$ sättigen müssen. Durch einfaches Neutralisiren lässt sich jedoch die Phosphorsäure nicht bestimmen, denn bereits die Verbindung K_2HPO_4 reagirt alkalisch, während die Verbindung KH_2PO_4 noch sauer reagirt. Sind beide in einer Flüssigkeit vorhanden, so reagirt dieselbe sowohl auf rothes als blaues Lackmuspapier, sie reagirt amphoter. (So reagirt z. B., eben der Phosphate halber, die frische Milch.) Die Phosphorsäure kann deshalb nur indirect titrimetrisch bestimmt werden. Man fügt zu einer bestimmten Menge Phosphorsäure eine überschüssige Menge Normalkali (z. B. zu 3 *g* 20 *ccm*), so dass dieselbe ganz in das neutrale Salz K_3PO_4 verwandelt wird, erhitzt, fügt tropfenweise Chlorbariumlösung zu, bis alle Phosphorsäure als phosphorsaurer Baryt gefällt ist, setzt den Indicator zu und titrirt nun mit Säure zurück bis zum Eintritt der sauren Endreaction. Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Säure zieht man von der Zahl der erst zugesetzten Cubikcentimeter Kalilauge ab, was von letzteren übrig, ist für Phosphorsäure verbraucht worden. Für Phosphorsäure allerdings nur indirect, denn zuletzt ist das Kali an die aus dem Chlorbarium stammende Salzsäure gebunden.

Waren auf 3 *g* Phosphorsäure 20 *ccm* KOH $^1/_{1000}$ zugesetzt und zur Rücktitration 1,6 *ccm* HCl $^1/_{1000}$ verbraucht worden, so verbleiben für Phosphorsäure 18,4 *ccm*. Das Moleculargewicht der Phosphorsäure ist 98, da dieselbe eine dreibasische Säure ist, so beträgt ihr Aequivalentgewicht $^1/_3$ hiervon, also eine mit wenig Zahlen nicht ganz genau ausdrückbare Grösse, doch macht man nur einen sehr kleinen Fehler, wenn man sagt, das Aequivalent sei 32,66.

$$0{,}03266 \times 18{,}4 = 0{,}59994 \text{ für } 3\,g \text{ oder rund } 20 \text{ pCt.}$$

Bei dieser Gelegenheit sei gleichzeitig darauf aufmerksam gemacht, dass man wie bei der quantitativen Analyse überhaupt, so auch bei der Maassanalyse zur Vermeidung späterer Unsicherheiten jede verwandte Menge im Analysenbuch eintragen, nicht sich auf das Gedächtniss verlassen soll. Es kann dies in sehr kurzer Form geschehen; bei etwaigen Reclamationen, Differenzen u. dgl. aber hat man den Vortheil, jederzeit dem Gange der Analyse und der Berechnung nachkommen zu können.

Für den vorliegenden Fall würden folgende Notizen genügen.

Datum:

Acidum phosphoricum

3 *g* : 20,0 *ccm* KOH $^1/_{1000}$ + $BaCl_2$ + Rosolsäure (Indicator)

— 1,6 *ccm* HCl $^1/_{1000}$

18,4 *ccm* × 0,03266 = 0,59994 = 20,0 pCt.

Auch der Flüssigkeitsstand in der Bürette vor Beginn der Untersuchung darf nicht blos gemerkt, sondern muss notirt werden, wenn auch nicht ins Analysenbuch, so doch auf eine neben dem Bürettenhalter liegende Tafel oder ein Blatt Papier. Es geschieht dies in der Weise, dass man die erste Ablesung so notirt, dass über der betreffenden Zahl noch Raum genug bleibt, um die Ablesung nach Beendigung der Untersuchung darüber notiren und dann subtrahiren zu können. Der Stand in der Säurebürette habe zu Beginn der Untersuchung 0,1 *ccm* betragen, man notirt:

HCl $^1/_{1000}$ 0,10 *ccm*,

es wurde titrirt, dann abgelesen 1,7, man schreibt dies darüber:

1,7 *ccm*

HCl $^1/_{1000}$ 0,1 *ccm*

1,6 *ccm*.

Wer sich den Flüssigkeitsstand in den Bürette bei Beginn der Untersuchung nicht notirt, ist am Schlusse derselben nur zu oft unsicher, ob er ihn richtig gemerkt hat, und oft muss deshalb allein die Operation wiederholt werden.

Acidum sulfuric. soll 94—97 pCt. Schwefelsäure enthalten.

Acidum sulfuric. crud. soll nicht weniger als 91 pCt. enthalten.

Von beiden Säuren wird man sich Lösungen anfertigen müssen, von denen man zur Titration aliquote Theile entnimmt. In kleineren Quantitäten können diese Säuren ihrer hygroskopischen Eigenschaften halber nicht genau abgewogen werden. Das Aequivalent der Schwefelsäure ist 48. 10 *ccm* einer Lösung, die 10 *g* Schwefelsäure auf 100 *ccm* enthält, müssen zur Sättigung etwa 20 *ccm* Kalilauge verbrauchen.

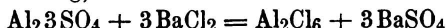
$0{,}048 \times 20{,}0 = 0{,}96$ oder für 1 *g* 96 pCt.

$0{,}048 \times 19{,}0 = 0{,}912$ oder für 1 *g* 91,2 pCt.

Aluminium sulfuricum. „1 *g* muss mit 10 *ccm* Wasser eine farblose Lösung geben und nach Zusatz von 1,2 *g* Bariumchlorid und einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung 8,3 bis 8,7 *ccm* Normal-Kalilauge bis zur dauernden Röthung verbrauchen."

Diese Bestimmung gründet sich darauf, dass die mit der Thonerde verbundene Säure dem Indicator gegenüber so gut wie im freien Zustande vorhanden ist, es tritt die Röthung des Phenolphtaleïns erst dann ein, wenn die letzte Spur Thonerde gefällt ist, während sie bei Magnesiasalzen, Zinksalzen etc. schon gleich bei Beginn der Reaction eintritt. Setzt man jedoch zu einer Auflösung von schwefelsaurer Thonerde freies Alkali, so scheidet sich leicht basisch schwefelsaure Thonerde ab, während der Process bei Chloraluminium ganz glatt verläuft. Deshalb lässt die Pharmakopöe die schwefelsaure Thonerde durch Chlorbarium zuvor in Chloraluminium verwandeln, der gefällte schwefelsaure Baryt bleibt in der Flüssigkeit, er beeinträchtigt die Reaction nicht.

Die Gleichung, nach welcher der Process verläuft, ist folgende:



$$Al_2 3SO_4 + 3BaCl_2 = Al_2Cl_6 + 3BaSO_4$$



$$Al_2Cl_6 + 6KOH = Al_2O_3 + 6KCl + 3H_2O.$$

Das gebildete Chloraluminium ist nur ein Zwischenproduct, man hat nicht nöthig erst dieses zu berechnen, sondern kann, wie auch aus der Gleichung ersichtlich, die verbrauchte Kalilauge direct auf schwefelsaure Thonerde berechnen. Das Aeq. der letzteren ist 57.

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}057 \times 8{,}3 = 0{,}4731 \\ 0{,}057 \times 8{,}7 = 0{,}4959 \end{array}\right\} = 47{,}3 \text{ bis } 49{,}6 \text{ pCt. Aluminiumsulfat.}$$

Da Aluminiumsulfat durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Thon oder künstlich dargestellte Thonerde gewonnen wird, so enthält dasselbe leicht noch freie Schwefelsäure, diese berechnet man nach der obigen Methode mit als neutrales Salz. Deshalb verlangt die Pharmakopöe, welche keine specielle Methode zur Prüfung auf freie Säure angiebt, dass auf 1 *g* nicht mehr als 8,7 *ccm* Lauge verbraucht werden dürfen. Mehr als 49,5 bis 50 pCt. leichtlösliches neutrales Salz kann kein Aluminiumsulfat enthalten, ein Mehrverbrauch von Kalilauge würde

deshalb auf das Vorhandensein grösserer Mengen freier Schwefelsäure deuten, geringe Mengen können durch dieses Verfahren nicht gefunden werden. Um diese zu bestimmen, muss mit Tropaeolin 00 titrirt werden, da dieses nur von freier Säure, nicht von sauer reagirenden Salzen verändert wird.

Liquor Aluminii acetici. „10 *g* mit 20 *ccm* Wasser und einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung vermischt dürfen nicht weniger als 9,2 bis 9,8 *ccm* Normalkalilauge bis zur Röthung verbrauchen, auch muss dieselbe Menge des Präparates 0,25 bis 0,30 *g* Al_2O_3 bei der Fällung mit Ammoniak liefern, was einem Gehalte von 7,5 bis 8,0 pCt. basischem Aluminiumacetat entspricht". Um zu verhindern, dass etwa vorhandene freie Essigsäure als basisches Salz mit bestimmt wird, lässt die Pharmakopöe neben der Titration hier noch die Thonerdefällung vornehmen, bei der erlaubten bedeutenden Schwankung des Gehaltes an Thonerde kann der Gehalt an freier Essigsäure trotzdem ein grosser sein. Der Process bei der Titration ist folgender:



$$Al_2(OH)_2 4\,C_2H_3O + 4\,KOH = 2\,Al(OH)_3 + 4\,C_2H_3OK.$$

4 Aeq. Kalilauge binden 4 Aeq. Essigsäure, hierbei werden 4 Aeq. Thonerdehydrat gebildet, mit den schon vorhandenen 2 also 6 Aeq. Die Rechnung ist deshalb folgende: Das Moleculargewicht des basischen Aluminiumacetats 324 dividirt durch 4 = 81.

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}081 \times 9{,}2 = 0{,}7452 \\ 0{,}081 \times 9{,}8 = 0{,}7938 \end{array}\right\} = 7{,}45 \text{ bis } 7{,}9 \text{ pCt.}$$

Cochenilletinctur darf bei Aluminiumverbindungen als Indicator nicht benutzt werden.

Alkalimetrische Sättigungsanalysen, welche die Pharmakopöe vorschreibt.

Aqua Calcariae. „100 *ccm* sollen durch 3,5 bis 4,0 *ccm* Normalsalzsäure gesättigt werden".

Die Bestimmung selbst ist sehr einfach, man tingirt die abgemessenen 100 *ccm* Kalkwasser und lässt Säure bis zum Farbenwechsel zufliessen. Aeq. des Calciumhydroxyds 37.

$$\left. \begin{array}{l} 0{,}037 \times 3{,}5 = 0{,}1295 \\ 0{,}037 \times 4{,}0 = 0{,}148 \end{array} \right\} = 0{,}129 \text{ bis } 0{,}148 \text{ pCt.}$$

Liquor Ammonii caustici. „4 *g* des Präparates bedürfen zur Sättigung 23,5 *ccm* $HCl\,^1/_{1000}$“. Er soll in 100 Theilen 10 Theile Ammoniak enthalten“.

Der Salmiakgeist muss vor dem Titriren verdünnt werden. Phenolphtaleïn darf nicht als Indicator dienen.

Kalium carbonic. „2 *g* sollen 27,4 *ccm* Normalsalzsäure zur Neutralisation bedürfen“. „Es soll in 100 Theilen mindestens 95 Theile Kaliumcarbonat enthalten“.

Man könnte die Sättigung so vornehmen, wie unter „Einstellen der Lösungen gegen kohlensaures Natron“ angegeben ist.

Diese Bestimmung erfordert aber wegen des allmäligen Zusatzes der Normalsäure und weil nach jedem Zusatze zur Zersetzung der doppeltkohlensauren Salze erhitzt werden muss, ziemlich viel Zeit. Rascher gelangt man zum Ziel, wenn man gleich eine mehr als ausreichende Menge Salzsäure zusetzt, im vorliegenden Falle also etwa 30 *ccm*, bis zur Beendigung der Kohlensäureentwickelung erhitzt und nun mit Normalkalilauge zurücktitrirt, wenn man also die directe Methode in eine sogenannte Restmethode (da man den Rest der nicht gebundenen Säure bestimmt) verwandelt. Man kann dann das mit einem Schälchen oder Uhrgläschen bedeckte Becherglas oder die Kochflasche, in welchem sich das kohlensaure Salz mit der überschüssigen Säure befindet, ½ Stunde auf einem Wasserbade erhitzen ohne dabei stehen bleiben zu müssen und kann dann in einem Zuge zurücktitriren.

Waren die Lösungen gegen Oxalsäure, also auf alkalische Endreaction, eingestellt, so muss die Restmethode angewandt werden. Cochenilletinctur ist bei diesen Titrationen ein sehr geeigneter Indicator, weil sie durch freie Kohlensäure weit weniger beeinflusst wird, als irgend ein anderer Indicator und weil deshalb die Kohlensäure nur zum grössten Theil, nicht auch in den letzten Spuren (wie besonders bei Phenolphtaleïn) entfernt zu werden braucht. Statt durch Erhitzen kann man das Entfernen der Kohlensäure auch durch Hindurchleiten von Luft

durch die Flüssigkeit bewirken. Man bringt die Pottaschelösung in eine Kochflasche, fügt Salzsäure zu und setzt sodann mittelst eines Korkes zwei Glasröhren, eine bis auf den Boden und eine bis in den Hals der Flasche reichend, in dieselbe ein. Die kürzere verbindet man mit einem Aspirator und setzt denselben in Thätigkeit. In kurzer Zeit ist die freie Kohlensäure vollständig weggesaugt.

Das Aeq. des Kaliumcarbonates ist 69,1.

$$0{,}0691 \times 27{,}4 = 1{,}8933 \text{ oder } 94{,}66 \text{ pCt.}$$

Kalium carbonic. crud. „2 *g* sollen 26,0 *ccm* $HCl^{1}/_{1000}$ zur Sättigung bedürfen". Es soll in 100 Theilen mindestens 90 Theile Kaliumcarbonat enthalten.

$$0{,}0691 \times 26{,}0 = 0{,}1796 \text{ oder } 89{,}8 \text{ pCt.}$$

Bei beiden Präparaten wird sonach, wenn auch je 2 *g* derselben die von der Pharmakopöe angegebene Menge Normalsalzsäure sättigen, doch nicht der vorgeschriebene Procentgehalt erreicht. Die Pharmakopöe hat wahrscheinlich ihren Berechnungen das alte Aequivalentgewicht des Kali's, 39,2, zu Grunde gelegt. Nimmt man dementsprechend das des Kaliumcarbonats zu 69,2 an, so entspricht die vorgeschriebene Säure 94,8 pCt. resp. 89,9 pCt., also fast den runden Zahlen der Pharmakopöe.

Bei dieser Titration der Pottaschen neutralisirt man natürlich etwa vorhandenes kohlensaures Natron mit und berechnet dasselbe dann als kohlensaures Kali. Die Pharmakopöe giebt deshalb noch specielle Prüfungen auf Natron an. Man kann jedoch durch die Titration eventuell auf einen grösseren Gehalt der Pottasche an Natriumcarbonat aufmerksam gemacht werden. Da Natriumcarbonat ein niedrigeres Aequivalentgewicht hat, als kohlensaures Kali, so gebraucht eine gewisse Menge desselben mehr Säure zur Neutralisation, als eine gleiche Quantität kohlensaures Kali. Neutralisirt deshalb eine Pottasche etwa 1,5 bis 2,0 *ccm* Normalsäure mehr als die Pharmakopöe — welche keine Maximalgrenze setzt — verlangt, so ist dieselbe mindestens stark verdächtig. 2 *g* einer Pottasche, welche zur Neutralisation 29,0 *ccm* Normalsäure bedürfen, müssen 100procentig sein, 2 *g*

Soda, welche die gleiche Menge bedürfen, enthalten nur 76,8 pCt. kohlensaures Natron.

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}0691 \times 29{,}0 = 20039 \text{ oder } 100{,}2 \text{ pCt.} \\ 0{,}0530 \times 29{,}0 = 15370 \quad \text{„} \quad 76{,}8 \quad \text{„} \end{array}\right\} \text{für 2 } g.$$

Beigemischtes von Kaliumhydroxyd wird bei der einfachen Titration mit als Kaliumcarbonat gefunden. Um es genau zu bestimmen, versetzt man eine Lösung, welche eine nicht zu geringe Quantität des zu prüfenden Kaliumcarbonats enthält (mindestens 4—6 *g*) in einem 500 *ccm* Kolben mit conc. Chlorbariumlösung in der Wärme, so lange noch ein Niederschlag entsteht, füllt mit ausgekochtem destillirten Wasser annähernd zur Marke auf, lässt erkalten, bringt genau zur Marke und lässt absitzen. Sodann filtrirt man rasch in einen 200 oder 250 *ccm* Kolben bis zur Marke und titrirt dieses Filtrat. Die verbrauchte Säure entspricht dem vorhandenen Kaliumhydroxyd, da Kaliumcarbonat mit dem Chlorbarium unlösliches Bariumcarbonat und Kaliumchlorid, welches neutral reagirt, gegeben hat. Dadurch, dass man den voluminösen Niederschlag des Bariumcarbonats in der Maassflasche nicht mit in Rechnung zieht, sondern ihn als Flüssigkeit mitmisst, entsteht ein Fehler, derselbe ist aber immer noch kleiner als derjenige sein würde, der beim Auswaschen des Niederschlages durch Kohlensäureabsorption entstehen würde.

Bei der Analyse beider Präparate wird man, um ohne grosse Mühe Controlanalysen anstellen zu können, am Besten etwas grössere Quantitäten der Präparate zu einem bestimmten Volumen auflösen und davon aliquote Theile mit der Pipette entnehmen. Es ist dies ein für alle Analysen sehr zu empfehlendes Verfahren. Man kann eine grössere Menge des Untersuchungsobjectes abwiegen, der Wägefehler wird gering. Man kann dieselben zu einem grösseren Volum auflösen, mit einer grösseren Pipette abmessen und verringert dadurch auch hier die Fehler. Ausserdem geht das Abmessen neuer Mengen weit rascher, als das wiederholte Abwiegen und Lösen. Etwa nöthiges Filtriren kann in einer Operation bewirkt werden etc. etc.

Die Gewichtsmengen, welche man so zu einem grösseren Volumen auflöst, müssen, wo es irgend angeht, so gewählt sein, dass die Volumina, welche man zur Analyse abpipettirt, ein ver-

hältnissmässiges, d. h. weder ein zu grosses, noch ein zu kleines Quantum Normalflüssigkeit zur Sättigung gebrauchen, nicht bei der einen Analyse 5 *ccm*, bei der andern 50 *ccm*. Die Pharmakopöe hat hierauf keine Rücksicht genommen, ihre Vorschriften brauchen aber hierin nicht buchstäblich befolgt zu werden, denn es sind nur Gehaltsnormirungen. Wenn die Pharmakopöe sagt, 10 *g* Ameisensäure müssen 54,35 *ccm* KOH $^1/_{1000}$ sättigen, so will sie damit gewiss nicht verlangen, dass nun auch zur Analyse 10 *g* von einer Verbindung, welche ein so niedriges Aequivalentgewicht hat, wie die Ameisensäure, zur Titration benutzt werden sollen, sondern die Pharmakopöe hat damit jedenfalls nur den Gehalt normiren und angeben wollen, wie viel eine abgerundete Gewichtsmenge Ameisensäure zur Sättigung bedarf. Besser wäre es freilich gewesen, diese Gehaltsnormirungen in Beziehung zum Aequivalentgewicht zu bringen, sie hätten sich dann sofort als solche charakterisirt.

Es soll, wo es angeht, zur Titration ein solches Quantum benutzt werden, dass es nicht nothwendig ist, die Bürette mehr als einmal zu füllen. Da die Büretten für Normalflüssigkeiten jedenfalls in $^1/_{10}$ getheilt sein müssen und deshalb im höchsten Falle 20—25 *ccm* fassen können, so ergiebt sich hiernach je nach dem Aequivalentgewicht und dem Gehalte der betreffenden Substanz die anzuwendende Menge von selbst. Zum Abmessen der Flüssigkeiten, welche auf einmal verbrancht oder zugesetzt werden (Säure bei Analyse der kohlensauren Salze) benutzt man thunlichst Vollpipetten, ihre Handhabung ist bequem, das Abmessen leicht und genau.

Es soll aber auch nicht zu wenig Substanz zur Analyse gezogen werden, damit die unumgänglichen Fehler nicht zu sehr ins Gewicht fallen. Es gilt hier dasselbe, was unter „Waage“ über den Wägefehler gesagt ist. Nimmt man 0,2 *g* Pottasche zur Untersuchung und macht beim Titriren derselben einen Fehler von 0,02 *ccm* (eine Menge, die beim Ablesen kaum geschätzt werden kann), so beträgt der Fehler, auf die verwandte Menge berechnet, 0,67 pCt., bei Verwendung von 2 *g* aber beträgt derselbe Fehler nur 0,067 pCt. Nimmt man aber gar zu viel Substanz, so erschwert man sich das Arbeiten unnütz, abgesehen vom Materialverbrauch; wenn bei Verwendung von 10 *g* Ameisen-

säure ein so grober Fehler, dass derselbe 0,35 *ccm* KOH $^{1}/_{1000}$ gleichkäme, gemacht würde, so entspräche derselbe doch nur 0,19 pCt. der verwandten Substanz.

Es sind ferner hierbei auch die Aequivalentgewichte zu berücksichtigen, von einer Verbindung, welche ein hohes Aequivalentgewicht besitzt, ist mehr zu nehmen, als von einer solchen mit niedrigem. 100 *ccm* Normallauge entsprechen 6,0 *g* Essigsäure, aber nur 4,6 *g* Ameisensäure.

Oxydations- und Reductions-Analysen.

Oxydations- und Reductions-Analysen werden diejenigen maassanalytischen Bestimmungen genannt, welche darauf beruhen, dass viele Verbindungen, die leicht Sauerstoff aufnehmen, andere Verbindungen, welche denselben leicht abgeben, reduciren, so dass also bei jeder solchen Analyse eine Oxydation und eine Reduction vor sich geht. Ist nun entweder der Gehalt der oxydirenden, oder der Gehalt der reducirenden Flüssigkeit bekannt, so kann aus der verbrauchten Menge derselben die Menge der oxydirten oder der reducirten Verbindung leicht berechnet werden.

Die Zahl der Maassflüssigkeiten, welche bei diesen Analysen benützt werden können, wie die Zahl der Verbindungen, welche durch dieselben bestimmt werden können, ist eine sehr grosse. Die Pharmakopöe hat die Methoden, welche auf der Oxydation durch Kaliumpermanganat, diejenigen, welche auf der Oxydation durch Jodlösung und Reduction durch unterschwefligsaures Natron, und diejenigen, welche auf der Oxydation durch Jodlösung und Reduction durch arsenige Säure beruhen, aufgenommen.

Diese Methoden gehören zu den schärfsten, welche die analytische Chemie überhaupt besitzt. Bei den erstgenannten ist ein Indicator gar nicht nöthig, die letztgenannten bedürften eines solchen eigentlich ebenfalls nicht, doch ist gerade für diese ein Indicator von so ausserordentlicher Empfindlichkeit vorhanden, dass man denselben gewöhnlich benützt.

a) Methoden, welche auf der Verwendung des Kaliumpermanganats beruhen (Oxydimetrie).

Das übermangansaure Kali giebt unter günstigen Umständen seinen Sauerstoff leicht ab, indem es dabei zu Manganoxydul reducirt wird. Es führt hierbei niedere Oxydationsstufen der

Metalle in höhere Oxydationsstufen über und oxydirt eine Anzahl organischer Substanzen zu Kohlensäure. Besonders häufig wird es zur Analyse von Eisenverbindungen benützt, indem dieselben entweder — wenn es Oxydulverbindungen sind — direct gemessen werden, oder — wenn es Oxydverbindungen sind — mit Hülfe von Zink reducirt, hierauf als Oxydulverbindungen gemessen und daraus als Oxydverbindungen berechnet werden.

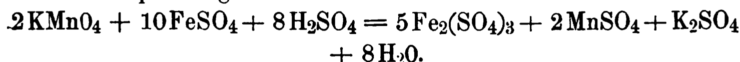
Am besten und gleichmässigsten geht die Reduction in schwefelsaurer Lösung vor sich. Das gebildete Manganoxydul wird hierbei sofort zu schwefelsaurem Mangan gelöst. Ist hierzu nicht genügende Säure vorhanden, so scheiden sich leicht andere Oxydationsstufen des Mangans mit ab, wodurch die Genauigkeit der Analyse beeinträchtigt wird. Auch behindern die dann in der Flüssigkeit umherschwimmenden Flocken das Erkennen der Endreaction.

Liquor Kalii permanganici volum. Kaliumpermanganatlösung. „1 *g* Kaliumpermanganat zum Liter in Wasser gelöst. — 0,1 *g* reinsten Eisendrahtes muss nach seiner Auflösung in verdünnter Schwefelsäure 56,2 *ccm* dieser Kaliumpermanganatlösung bis zum Eintritt der rothen Farbe verbrauchen."

Es ist diese Maassflüssigkeit die einzige empirische Maassflüssigkeit (man vergl. die Einleitung), welche die Pharmakopöe vorschreibt.

Da übermangansaures Kalium von organischen Stoffen sehr leicht reducirt wird, so muss man auch das zur Auflösung desselben benützte destillirte Wasser speciell auf flüchtige organische Stoffe prüfen. Man färbt eine Quantität desselben mit Kaliumpermanganat schwach roth und erwärmt. Die Lösung darf nicht entfärbt werden. Am besten benützt man nach Hagers Angaben dargestellte Aqua bisdestillata. Es darf deshalb auch das Kalium hypermanganic. nicht auf einem Blatt Papier oder dergleichen abgewogen werden, sondern es ist hierzu ein Uhrgläschen zu wählen. Die Lösung geschieht nicht in der Literflasche direct, sondern in einem anderen Gefässe, von dem man in die Maassflasche abgiesst; da die Farbe der Flüssigkeit ziemlich dunkel wird, vermag man sonst nicht zu erkennen, ob auch die letzte Spur des Salzes in Lösung gegangen ist. Zur Titerstellung soll nach der Pharmakopöe reinster Eisendraht dienen, und 0,1 *g*

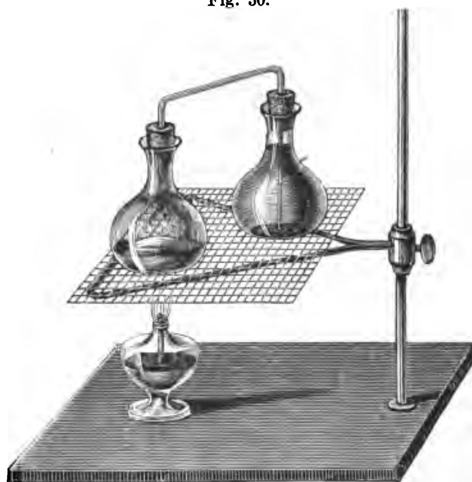
desselben 56,2 *ccm* dieser Lösung entsprechen. Da es nicht leicht möglich ist, von einem so schwierig zu zerkleinernden Körper wie Eisendraht eine ganz bestimmte Menge abzuwiegen, so nimmt man ein Stück Eisendraht im ohngefähren Gewicht von 0,1 *g*, stellt dessen Schwere genau fest und berechnet dann, wie viel Cubikcentimeter diese Menge den Anforderungen der Pharmakopöe entsprechend von der Kaliumpermanganatlösung entfärben muss. Der zu verwendende Eisendraht muss reinster weicher sogenannter Blumendraht und oxydfrei sein. Um letzteres vollkommen zu erreichen muss der Draht kräftig mit Sand abgerieben werden. Die Lösung des Eisendrahtes hat so zu geschehen, dass sich nur Oxydulsalz bilden kann, da auf der Oxydation desselben zu Oxyd die Reaction resp. die Entfärbung des Kaliumpermanganates beruht. Denn:



$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Zur Herstellung einer vollständig oxydfreien Eisenoxydullösung erhitzt man nun in einer Kochflasche von 120—150 *ccm* Inhalt 5 *ccm* verdünnte Schwefelsäure und 20 *ccm* Wasser; sobald die Flüssigkeit kurze Zeit gekocht hat und die gebildeten Wasserdämpfe den grössten Theil der Luft verdrängt haben, wirft man den abgewogenen Eisendraht in die Flasche und setzt auf dieselbe einen durchbohrten Kork, der mit einem mässig weiten, zweimal in derselben Richtung rechtwinklig gebogenen Glasrohr versehen ist. Der in dem Korke steckende Schenkel des Glasrohrs schneidet mit dem unteren Ende des Korkes ab, der andere Schenkel ist um 15 bis 20 *cm* länger. Mit auf gesetztem Kork und Glasrohr erwärmt man

Fig. 30.



weiter, der Wasserdampf und der beim Auflösen des Eisens sich bildende Wasserstoff verdrängen die Luft vollends und die Bildung von Oxyd wird unmöglich. Ist der Eisendraht vollständig aufgelöst, so taucht man den längeren Schenkel der Glasröhre in ausgekochtes Wasser, das sich in einem Becherglase oder einem Kölbchen in Menge von 80—100 *ccm* befindet und hört mit dem Erwärmen der Lösung auf (Fig. 30). Durch die bald eintretende Abkühlung der letzteren wird das ausgekochte Wasser nachgesaugt, Luft aber vermag nicht einzutreten.

Statt dieser Vorrichtung, um bei dem Auflösen des Eisens die Luft abzuhalten, kann man sich auch der in Fig. 31 und 32 abgebildeten bedienen. Man muss dann aber etwas mehr als oben angegeben, Wasser zusetzen, damit die Lösung zum Titriren verdünnt genug sei. Beide Vorrichtungen haben das gemeinsam, dass an denselben mit Hülfe von Kautschuk ein Ventil hergestellt worden ist, welches wohl den beim Erhitzen ausströmenden Wasserdämpfen den Austritt gestattet, der beim Erkalten zuströmenden Luft aber den Eintritt verwehrt. In Fig. 31 geht die Glasröhre durch den oberen Kork hindurch, denselben wenige Millimeter überragend und ist mit einem durch Stecknadeln befestigten Kautschukplättchen bedeckt. Beim Kochen kann der Wasserdampf unter dem Kautschuk eintreten, sobald aber abgekühlt wird, drückt die Luft die Kautschukplatte fest auf die Glasröhre und bewirkt dadurch einen hermetischen Verschluss. In Fig. 32 hat eine Wandung der Kautschukröhre, welche oben mit einem Stückchen Glasstab

Fig. 31.



Fig. 32.



verschlossen ist, einen scharfen Schnitt mit einem feinen Messer erhalten. Da derselbe von aussen erfolgt ist, so werden die Ränder auch durch Druck von aussen fest zusammengepresst, während sie auf Druck von innen sich öffnen. Es kann also auch hier Wasserdampf aus-, aber keine Luft eintreten.

Ist die nun verdünnte Eisenlösung abgekühlt, so lässt man zu derselben aus einer grösseren in $^{2}/_{10}$ getheilten Glashahnbürette oder Giess- oder Blasebürette die Chamäleonlösung zufliessen. Man hält hierbei die Kochflasche mit der Eisenlösung, welche fleissig umzuschwenken ist, über ein Blatt weisses Papier, so dass man die bleibende Rosafärbung, welche das Ende der Titration anzeigt, leicht bemerkt. Erst verschwindet die rothe Farbe des Chamäleons beim Eintritt in die Flüssigkeit sofort, später erst beim Umschwenken, man setzt dann nur noch tropfenweise zu, endlich bleibt dieselbe bestehen. Sobald die rothe Farbe sich nur eine Minute lang hält, ist die Titration beendet, beim längeren Stehen der offenen Flasche bleicht sie, vielleicht durch in der Luft schwebende organische Substanzen, stets wieder aus.

Aus der oben mitgetheilten Formel ist ersichtlich, dass $2\,KMnO_4$ vermögen $10\,FeSO_4$ höher zu oxydiren oder unter Zugrundelegung der Aequivalentgewichte, dass 157,1 Theile Kaliumpermanganat entsprechen 280 Theilen metallischem Eisen. Die Pharmakopöe verlangt, dass 0,1 *g* metallisches Eisen entspreche 56,2 *ccm* einer Kaliumpermanganatlösung, welche im Liter 1 *g* dieses Salzes enthält oder in 56,2 *ccm* 0,0562. Man hat zur Berechnung, welche, da nicht mit Normallösungen gearbeitet wurde, keine einfache Multiplication darstellt, deshalb anzusetzen

$$157{,}1 : 280 = 0{,}0562 : x, \text{ d. i. } = 0{,}10016 \text{ oder } 100{,}16 \text{ pCt.}$$

Eine solche Menge zu verlangen, wäre nicht möglich, die Pharmakopöe hat also jedenfalls als Aequivalentgewicht des Mangans 55 angenommen, wie es früher angesehen wurde. Im wissenschaftlichen Interesse muss aber doch hervorgehoben werden, dass dasselbe nach den Ergebnissen der neueren Forschungen gleich 54 ist. Man wird deshalb also, der Pharmokopöe entsprechend, auch das Aequivalentgewicht des Kaliumpermanganats um 1 zu erhöhen und anzusetzen haben.

$$158{,}1 : 280 = 0{,}0562 : x \text{ d. i. } = 0{,}09953 = 99{,}53 \text{ pCt.}$$

Mehr als 99,5 bis 99,6 pCt. reines Eisen wird auch bester Blumendraht selten enthalten, des nie fehlenden Kohlenstoffs wegen, den man auch beim Auflösen des Drahtes, in feinen Flocken in der Flüssigkeit umherschwimmend bemerken wird. Es ist durch eine ziemliche Anzahl Versuche festgestellt, dass 99,6 der Durchschnittsgehalt des Blumendrahtes an Fe ist.

Es ist freilich schlimm, dass man die Kaliumpermanganatlösung mit Hülfe einer Substanz prüfen soll, deren verhältnissmässige Reinheit man wieder nur mit der Permanganatlösung controliren kann. Wird deshalb, wenn man nach der Vorschrift der Pharmakopöe arbeitet, nicht die vorschriftsmässige Anzahl von Cubikcentimetern verbraucht, so bleibt man ungewiss, ob man der Kaliumpermanganat- oder der Eisenlösung die Schuld beizumessen hat, hierzu kommt, dass von dem Eisendraht eine so kleine Quantität abzuwiegen ist, dass ein Irrthum von $^1/_2$ *mg* bereits 0,5 pCt. ausmacht.

Man kann aber nun die Lösung des übermangansauren Kalium auch noch mit anderen Verbindungen controliren, welche leicht chemisch rein zu erlangen sind und von denen, ihres grösseren Aequivalentgewichtes wegen, auch grössere Mengen abzuwiegen sind. Es sind diese Verbindungen das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak und die Oxalsäure.

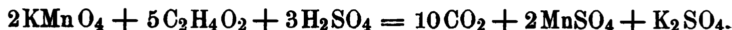
Das erstere Salz enthält genau $^1/_7$ seines Gewichtes an metallischem Eisen, man hat also von demselben 0,7 *g* abzuwiegen, um eine Lösung von demselben Gehalte wie die von 0,1 *g* Eisen zu bekommen. Man muss das Salz prüfen, ob es frei von Oxyd ist. Die Formel desselben ist $Fe(NH_4)_2 2SO_4 + 6H_2O$.

Die Auflösung desselben kann ohne Weiteres im Becherglase bewirkt werden, selbstverständlich darf die Lösung aber nicht längere Zeit an der Luft stehen, sonst tritt Oxydation ein.

Ebenso gut wie mit diesem Salze kann die Kaliumpermanganatlösung mit Oxalsäure gemessen werden und da diese ohnehin zu den Sättigungsanalysen gebraucht wird, so ist es vielleicht vorzuziehen, diese zu wählen, um nicht noch eine weitere Ursubstanz haben zu müssen, deren Reinheitsprüfung ja stets mit grösster Sorgfalt zu bewerkstelligen ist. Man gebraucht von der Oxalsäure an absolutem Gewicht zwar nicht viel mehr als von metallischem Eisen, hat aber den Vortheil, dass man eine

grössere Menge zu einem bestimmten Volum auflösen und davon entsprechende Theile abmessen kann, da diese Lösung an der Luft nicht verändert wird. Auch ist das Auflösen selbst einfach, nicht mit den Schwierigkeiten verknüpft, wie das des Eisens.

Der Vorgang, welcher zu Grunde liegt, ist folgender:



$$2KMnO_4 + 5C_2H_4O_2 + 3H_2SO_4 = 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4.$$

2 Aeq. Kaliumpermanganat vermögen also 10 Aeq. Oxalsäure höher zu oxydiren. 1 Aeq. demnach 5 Aeq. Da das Aequivalentgewicht der (krystallisirten) Oxalsäure 63 ist, so vermögen also 158,1 $KMnO_4$ (man vergleiche oben die Berechnung) 315 Oxalsäure zu oxydiren, während sie nur 280 metallischen Eisens, das in Oxydulsalz verwandelt wurde, höher zu oxydiren vermag. Will man die Menge Oxalsäure, welche statt des metallischen Eisens gebraucht wird, berechnen, so hat man anzusetzen

$$280 : 315 = 0{,}1 : x = 0{,}1125\ g \text{ Oxalsäure.}$$

Zweckmässig wird man sich 1,125 *g* Oxalsäure zu 500 *ccm* lösen und hiervon zu jeder Titration 50 *ccm* abpipettiren.

Bei der Titration selbst müssen zu diesen 50 *ccm* 5 *ccm* verdünnte Schwefelsäure gesetzt und das Ganze vor dem Zufliessenlassen der Chamäleonlösung erhitzt werden, da die Reaction nur in der Wärme rasch vor sich geht. Auch hier ist übrigens zu beachten, dass beim Zusatze der ersten Tropfen Chamäleonlösung die Röthung langsamer verschwindet als später, wenn die Reaction im Gange ist. Die schwache Rothfärbung, welche zuletzt auftritt, ist ebenso scharf wie bei der Verwendung von Eisenlösung wahrzunehmen.

Die Aufbewahrung der Kaliumpermanganatlösung geschieht am besten in Flaschen, welche nach Art der Spritzflaschen eingerichtet und vor Licht geschützt sind. Es kann dann niemals Staub in dieselben fallen. Um etwas Lösung zu entnehmen, bläst man dann einfach am Blaserohre dieser Flasche. Während der Aufbewahrung zieht man kurze Stückchen Kautschukrohr, deren eines Ende mit einem Glasstab verschlossen ist, über die Röhren der Flasche. Trotz sorgfältiger Aufbewahrung wird sich aber eine so schwache Kaliumpeomanganatlösung, wie sie vorgeschrieben ist, nicht lange halten, da diese Lösung um so

leichter sich zerzetzt, je schwächer dieselbe ist. Es ist deshalb zu empfehlen die Kaliumpermanganatlösung in der drei- bis vierfachen Stärke der von der Pharmakopöe vorgeschriebenen darzustellen und aufzubewahren. Dieselbe kann zum Titriren entsprechend verdünnt werden, doch lässt sich bei einiger Aufmerksamkeit ganz gut direct mit derselben arbeiten. Dem Ablesen in der Bürette hat man bei so dunkel gefärbten, kaum durchsichtigen Flüssigkeiten besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden; man muss den oberen Rand der Flüssigkeitsoberfläche als Grenze annehmen, da die untere Wölbung nicht sicher zu erkennen ist.

Oxydimetrische Analysen der Pharmakopöe.

Ferrum pulveratum. „0,1 *g* in 5 *g* Acid. sulf. dil. bei Abschluss der Luft gelöst, müssen mindestens 55,5 *ccm* Kaliumpermanganatlösung bis zur Oxydation gebrauchen.“ Das Eisenpulver soll hiernach mindestens 99,0 pCt. Fe enthalten.

158,1 : 280 = 0,0555 : x. x = 0,0983 oder 99,3 pCt.

Die Auflösung des Eisenpulvers und die weitere Behandlung dieser Lösung geschieht genau wie oben für Eisendraht angegeben.

Ferrum reductum. „0,3 *g* werden mit 50 *g* Quecksilberchloridlösung unter Ausschluss der Luft während einer Stunde im Wasserbade digerirt, nach dem Erkalten mit Wasser zu 100 *ccm* aufgefüllt, gemischt und zum Absetzen bei Seite gestellt. 25 *ccm* der klaren Flüssigkeit dürfen nicht weniger als 38 *ccm* der volumetrischen Kaliumpermanganatlösung zur Oxydation verbrauchen. Dies entspricht 89,75% metallischem Eisen.“

Ferrum hydrogen. reductum enthält und darf enthalten eine gewisse Menge Eisenoxyduloxyd und Eisenoxyd, dieselbe soll jedoch 10 pCt. nicht übersteigen. Würde man das Präparat direct in Säure lösen, so würden die Sauerstoffverbindungen mit gelöst und dementsprechend mit titrirt werden. Es ist deshalb nöthig eine Flüssigkeit anzuwenden, welche nur das metallische Eisen löst; eine solche ist die Quecksilberchloridlösung. Dieselbe löst metallisches Eisen, indem sie dasselbe in Eisenchlorür verwandelt, auf, unter Bildung von Quecksilberchlorür und metallischem Quecksilber.

Da sich das Eisenchlorür an der Luft leicht höher oxydirt, so muss auch hier beim Auflösen die Luft möglichst abgeschlossen werden. Hat man einen Apparat zur stetigen Entwickelung von Kohlensäure zur Hand, so treibt man durch Kohlensäure die Luft aus und leitet auch während des Auflösens einen langsamen Strom von Kohlensäure durch die Flüssigkeit. Man kann aber ebenso gut einen der Verschlüsse wählen, welche in Fig. 31 und 32 abgebildet sind.

Man verfährt dann folgendermaassen: Man bringt die (am besten frisch bereitete) Quecksilberchloridlösung sammt dem Eisen in ein 100 *ccm* Kölbchen, setzt den Verschluss auf und erwärmt unter Umschwenken auf dem Wasserbade. Die dunkle Farbe des in der Flüssigkeit suspendirten Pulvers wird nach und nach blasser, bis endlich nur noch ein schmutzig grauer Niederschlag bleibt und die Reaction beendet ist. Man lernt diesen Zeitpunkt nach kurzer Uebung leicht genau festzustellen. Dann lässt man erkalten, entfernt den Kork, füllt zur Marke und lässt absetzen, wobei man das Kölbchen wieder verschliesst. Nachdem man sich an einer kleinen Quantität der klaren überstehenden Flüssigkeit durch gelbes Blutlaugensalz überzeugt hat, dass nur Oxydul vorhanden ist, werden 25 *ccm* derselben zur Titration abpipettirt, mit 5 *ccm* verdünnter Schwefelsäure sauer gemacht und mit übermangansaurem Kali titrirt. Es sollen 38 *ccm* derselben verbraucht werden, für 0,3 Ferr. reduct. demnach 152 *ccm*.

$158{,}1:280 = 0{,}152:x = 0{,}2692$ oder 89.7 pCt. für 0.3 *g*

Die zur Lösung des metallischen Eisens dienende Quecksilberchloridlösung soll vollkommen klar und nicht vom Licht zersetzt sein, da sie sonst freie Säure enthält, welche auf die im Ferr. reduct. befindlichen Oxyde des Eisens lösend einzuwirken und dadurch zu unrichtigen Resultaten Veranlassung geben können.

Sollten sich in der vom Quecksilber- und Quecksilberchlorürniederschlage abpipettirten Flüssigkeit einmal durch zu langes Stehen Flocken von Eisenoxyd abscheiden, bevor titrirt werden konnte, so kann das Eisenoxyd durch eisenfreies Zink und Schwefelsäure reducirt werden, obschon dann am besten die Operation ganz wiederholt wird.

Ferrum sulfuricum. „0,5 *g* in 20 *g* verdünnter Schwefelsäure und 150 *ccm* Wasser gelöst, müssen 56 bis 57 *ccm* der volumetrischen Kaliumpermanganatlösung zur Oxydation verbrauchen.“

Ferrum sulfuric. sicc. „0,3 *g* in 20 *g* verdünnter Schwefelsäure und 150 *ccm* Wasser gelöst, müssen 51,5 bis 52,5 *ccm* der Kaliumpermanganatlösung zur Oxydation verbrauchen.“

Beide Titrationen sind sehr einfach auszuführen. Man bringt die abgewogenen Mengen der Präparate zu den in Kölbchen befindlichen Flüssigkeiten, löst durch Umschwenken und misst mit Kaliumpermanganatlösung.

Die Berechnung geschieht nach dem oben mitgetheilten Ansatze auf metallisches Eisen oder auch gleich auf den entsprechenden Eisenvitriol (mit 7 oder mit 1 Aeq. Krystallwasser).

Bei Ferrum sulf. pur.

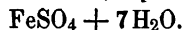
155,1 : 280 = 0,056 bis 0,057 : x.

x = 0,09917 bis 0,1009 *g* oder 19,83 bis 20,18 pCt. Fe.

oder

158,1 : 1390 = 0,056 bis 0,057 : x.

($FeSO_4 + 7H_2O$) x = 0,4923 bis 0,5011 *g* oder 98,46 bis 100,22 pCt.


$FeSO_4 + 7H_2O$.

Das Präparat darf also unter Umständen in geringem Maasse verwittert sein.

Bei Ferr. sulf. sicc. ersieht man auf ähnliche Weise, dass 92,05 bis 94,05 pCt. $FeSO_4 + H_2O$ verlangt werden.

Man kann, wie schon oben angedeutet, durch Kaliumpermanganat auch Eisenoxydsalze bestimmen (die Pharmakopöe schreibt für dieselben das jodometrische Verfahren vor), wenn man dieselben zuvor reducirt. Die Reduction geschieht mit Hülfe von eisenfreiem Zink und Schwefelsäure in einem Kolben unter Abschluss der Luft. Salzsäure darf zur Reduction nicht verwendet wreden, da Lösungen, welche freie Salzsäure enthalten, mit übermangansaurem Kali Chlor entwickeln, wodurch natürlich die Genauigkeit leidet. Es ist aber diese Beeinflussung durch Salzsäure nicht so gross, dass man auch g e r i n g e Mengen freier Salzsäure, wie sie z. B. beim Titriren von Ferr. reductum nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure auch auftreten, zu scheuen hätte.

Die Beendigung der Reduction eines Eisenoxydsalzes ist sehr leicht an dem Hellerwerden der Flüssigkeit zu erkennen.

b) Methoden, welche auf der Verwendung von Jod und unterschwefligsaurem Natrium beruhen (Jodometrie).

Jod oxydirt das unterschwefligsaure Natrium zu tetrathionsaurem Natrium unter Bildung von Jodnatrium. Der Process verläuft nach der Gleichung



$$2\,Na_2S_2O_4 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ.$$

Man kann also mit unterschwefligsaurem Natron das in einer Flüssigkeit vorhandene freie Jod messen. Da nun bei einer ziemlichen Anzahl von chemischen Reactionen aus Jodkalium Jod frei gemacht wird, so ist die Methode vielfacher Anwendung fähig, auch deshalb, weil sie sehr scharfe Resultate giebt; *Mohr* nennt dieselbe die eleganteste und schönste aller maassanalytischen Methoden. Als Indicator dient Stärkelösung, welche sich bekanntermaassen mit den geringsten Spuren freien Jods intensiv blau färbt.

Liquor Jodi volumetricus. Zehntel-Normal-Jodlösung. „12,7 *g* trockenen reinen Jods und 20 *g* Kaliumjodid werden zum Liter in Wasser gelöst."

Liquor Natrii thiosulfurici volumetricus. Zehntel- (richtiger Zweizehntel-) Normalnatriumthiosulfatlösung. „24,8 *g* Natriumthiosulfat werden in Wasser zum Liter gelöst. 0,3 *g* Jod müssen 23,6 *ccm* dieser Lösung bis zur Entfärbung verbrauchen."

Liquor Amyli volumetricus. Jodzinkstärkelösung. „4 *g* Stärke, 20 *g* Zinkchlorid, 100 *g* Wasser werden unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, bis das Stärkemehl fast vollständig gelöst ist. Dann werden 2 *g* reinen trockenen Zinkjodids zugesetzt, die Flüssigkeit zum Liter verdünnt und filtrirt. Farblose, nur wenig opalisirende Flüssigkeit."

Das gewöhnliche Jod des Handels ist selten so rein, dass es ohne Weiteres zur Herstellung der Normallösung verwendet werden kann. Selbst das Jodum resublimatum, welches die Preiscourante der Grosshändler aufführen, ist oft noch chlor- und bromhaltig, von Allem aber ist das Jod ziemlich hygro-

skopisch. Auch die Pharmakopöe macht einen Unterschied zwischen dem chemisch reinen Jod, welches zur Darstellung der volumetrischen Lösung dienen soll und dem officinellen Jod. Das letztere braucht nur 98,5—99,5 pCt. reines Jod zu enthalten. Zur Herstellung der volumetrischen Jodlösung sublimirt man deshalb zuvörderst am besten das käufliche Jod wiederholt mit Jodkalium, mit dem man es zuvor fein zerrieben hatte (um Chlor und Brom zu binden); das Sublimat trocknet man im Exsiccator über Schwefelsäure und wiegt dann ab. Das zur Bereitung der Lösung mit vorgeschriebene Kaliumjodid dient nur dazu, das Jod in Lösung zu bringen, es tritt bei den Bestimmungen, zu denen die Jodlösung dient, nicht mit in die chemische Reaction ein, doch muss dasselbe von jodsaurem Kali frei sein, da aus diesem beim Ansäuern Jod frei werden und dadurch die Stärke der Lösung erhöht werden würde. Man bringt Jodkalium und Jod zuerst mit etwa 200 *ccm* Wasser zusammen und achtet genau darauf, dass auch die letzten Stückchen Jod in Lösung gegangen sind, ehe man zum Liter auffüllt. In dünner Jodkaliumlösung braucht Jod oft tagelang, ehe es sich bis auf die letzten Spuren auflöst.

Das unterschwefligsaure Natron, welches mit 5 Molecülen Krystallwasser krystallisirt, besitzt das Aeq. 124. Zu einer zehntelnormalen Lösung wären demnach 12,4 *g* erforderlich, da jedoch immer 2 Aeq. dieses Salzes mit 1 Aeq. J in Wechselwirkung treten, so soll die Lösung $^2/_{10}$ normal gestellt und 24,8 *g* Natriumhyposulfit abgewogen werden. Man fügt dieser Lösung, damit sie längere Zeit haltbar bleibt, pro Liter 1—2 *g* Ammoniumcarbonat zu.

Natriumhyposulfit ist leicht vollkommen chemisch rein und unverwittert zu erlangen. Doch muss es vor seiner Verwendung auf einen Gehalt an Natriumsulfat und -chlorid untersucht werden. Auf Schwefelsäure kann durch Zusatz von Chlorbarium zu der neutralen wässerigen Natriumthiosulfatlösung direct geprüft werden, nur bei Gegenwart von schwefelsauren Salzen entsteht ein Niederschlag. Die Prüfung auf Chlor ist nicht so einfach, weil Chlorsilber in unterschwefligsaurem Natron löslich ist. Es ist deshalb nothwendig die Lösung des letzteren durch Kochen mit Essigsäure zu zersetzen, es scheidet sich hierbei

Schwefel ab und unterschweflige Säure entweicht. Im Filtrat wird dann durch Silberlösung auf Chlor reagirt.

Die Bereitung der Jodzink-Stärkelösung ist in der Vorschrift so ausführlich angegeben, dass dieser nichts hinzuzufügen ist. Es sei aber bemerkt, dass auch eine reine Stärkelösung dieselben Dienste als Indikator leistet. Das Zinkchlorid hat nur den Zweck, die Stärkelösung zu conserviren. Das Zinkjodid aber ist hier, wo ohnehin Jod vorhanden ist, überflüssig. Dasselbe dient beim Nachweis von salpetriger und Salpetersäure, da unter geeigneten Umständen von diesen Zinkjodid unter Bildung von freiem Jod zersetzt und dadurch der Stärkekleister gebläut wird.

Sind Jod und Natriumthiosulfat rein, das Kaliumjodid von Kaliumjodat frei befunden worden, so kann die Herstellung der oben genannten Lösungen bewirkt werden; zur Ausführung der Titration verfährt man dann, wie folgt:

Man pipettirt 20 *ccm* Jodlösung in ein Becherglas ab, giebt einige Tropfen Stärkelösung zu und lässt sodann langsam und unter stetem Umschwenken des Becherglases Natriumhyposulfitlösung zufliessen. Es müssen von letzterer ebenfalls genau 20 *ccm* bis zur Entfärbung der Jodlösung verbraucht werden. Wird weniger oder mehr verbraucht, so ist entweder das Jod oder das Natriumhyposulfit nicht rein, man hat nachzuforschen, auf welcher Seite die Schuld liegt und welche Lösung man als Urflüssigkeit, nach der die andere eventuell einzustellen ist, betrachten will.

Die Pharmakopöe schreibt vor, dass zur Prüfung der Natriumhyposulfitlösung 0,3 *g* Jod abgewogen werden sollen. Da Jod sich in kleineren Quantitäten nicht leicht und genau abwiegen lässt und da ausserdem die Jodlösung aus reinem Jod auf das Sorgfältigste hergestellt sein muss, so ist es weit einfacher und genauer, wie oben angegeben, die Jodlösung zur Einstellung zu benützen. Die Pharmakopöe hat jedenfalls nur eine Quantitätsnorm mit der obigen Vorschrift geben wollen.

Jodometrische Analysen der Pharmakopöe.

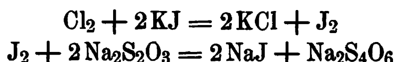
Jodum. „0,2 *g* Jod mit 0,5 *g* Jodkalium in 50 *ccm* Wasser gelöst und mit etwas Stärkelösung vermischt, müssen mindestens

15,5—15,7 *ccm* Zweizehntelnormalnatriumhyposulfitlösung bis zur Entfärbung gebrauchen."

$$\left.\begin{array}{l}0{,}0127 \times 15{,}5 = 0{,}19685 \\ 0{,}0127 \times 15{,}7 = 0{,}19939\end{array}\right\}$$ demnach 98,4 bis 99,7 pCt. Jod für 0,2 *g*.

Aqua chlorata. „25 *g* Chlorwasser mit einer Lösung von 1 *g* Jodkalium und etwas Stärkelösung vermischt, müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 28,2 *ccm* Zweizehntelnatriumhyposulfitlösung bedürfen."

Freies Chlor macht aus den Jodiden eine entsprechende Menge Jod frei, welche durch unterschwefligsaures Natron bestimmt wird und aus der sich das vorhandene Chlor leicht berechnen lässt, da je 1 Aeq. des letzteren je 1 Aeq. Jod frei macht



$$Cl_2 + 2\,KJ = 2\,KCl + J_2$$
$$J_2 + 2\,Na_2S_2O_3 = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6$$

1 *ccm* der Natriumhyposulfitlösung entspricht demnach nicht nur 1 Aeq. J, sondern auch 1 Aeq. Cl und die Berechnung der Stärke des Chlorwassers, welche die Pharmakopöe verlangt, ist folgende:

$$0{,}00355 \times 28{,}2 = 0{,}10011 = 0{,}4004 \text{ pCt. bei } 25\ g$$
(1 *ccm* Cl $^1/_{10000}$).

Die obigen 0,1011 *g* Cl zersetzen nur etwa 0,35 *g* KJ, trotzdem ist vorgeschrieben 1 *g* KJ zu nehmen. Es ist nämlich nothwendig, dass das Chlor mit einem bedeutenden Ueberschuss von Jodkalium in Berührung kommt, wenn die Reaction glatt und ohne Verlust an Chlor verlaufen soll. Bei einem Ueberschuss von Jodkalium geht die Reaction so rasch vor sich, dass unmittelbar nach dem Zusatze des genannten Salzes zum Chlorwasser und kurzem Umrühren auch schon die Ausscheidung des Jods vollendet ist und dann sofort mit unterschwefligsaurem Natron gemessen werden kann. Der Ueberschuss von KJ hilft ausserdem dazu das frei gewordene J in Lösung zu halten. Chlor und Brom wirken ebenso wie Jod oxydirend auf unterschwefligsaures Natron ein, während aber bei der Einwirkung die erstgenannten beiden Elemente hierbei schwefelsaure Salze entstehen, oxydirt Jod nur zu tetrathionsaurem Salze. Man kann sich deshalb nach Beendigung der Titration leicht überzeugen,

ob dieselbe normal verlaufen ist, indem man der entfärbten Flüssigkeit Chlorbariumlösung zusetzt, es darf kein unlöslicher Niederschlag entstehen.

Calcaria chlorata. Soll mindestens 20 pCt. wirksames Chlor enthalten. „0,5 *g* Chlorkalk mit 100 *ccm* Wasser angerieben müssen nach Zufügung von 2 *g* Jodkalium, 20 Tropfen Salzsäure und einigen Tropfen Stärkelösung mindestens 28,5 *ccm* der titrimetrischen Natriumhyposulfitlösung bis zur Entfärbung bedürfen."

Zur Ausführung verfährt man am besten so, dass man 5 *g* Chlorkalk mit Wasser in der Reibschale rasch zu einem feinen Brei zerreibt, diesen in eine Literflasche oder ½ Literflasche schlämmt, zur Marke auffüllt und nach kräftigem Umschütteln 100, resp. 50 *ccm* von dieser trüben Lösung wegnimmt. 0,5 *g* Chlorkalk lassen sich nicht genau abwiegen, auch ist es zweckmässig die Bestimmung durch Wiederholung derselben zu controliren. Zu der 0,5 *g* Chlorkalk enthaltenden Schüttelmixtur setzt man nun 2 *g* KJ (auf gewöhnlicher Waage gewogen) in etwas Wasser gelöst, macht mit 20 Tropfen Salzsäure sauer und stellt unter Umschwenken oder Rühren kurze Zeit bei Seite. Nachdem man sich überzeugt, dass sich am Boden des Gefässes keinerlei weisse Flocken mehr befinden, dass also die Umsetzung vollständig ist, fügt man etwas Stärkelösung zu und titrirt mit unterschwefligsaurem Natron bis zur Entfärbung. Der Zusatz der Lösung des letzteren darf nicht portionenweise, sondern nur tropfenweise oder in dünnem Strahle unter kräftigem Umrühren geschehen. Da die Flüssigkeit sauer ist, so kann das unterschwefligsaure Natron, welches nicht sofort durch Jod oxydirt wird, durch die Salzsäure in Schwefel und schwefligsaures Natron zerlegt werden. Das schwefligsaure Salz aber braucht, um in schwefelsaures übergeführt zu werden, die doppelte Menge Jod, wie das unterschwefligsaure Salz zu seiner Umwandlung in tetrathionsaures, man würde deshalb zu wenig finden. Die Zersetzung ist eine etwas complicirte und nicht ganz glatt verlaufende; es ist zur Erzielung gleichmässiger Resultate durchaus nothwendig, dass man die vorgeschriebenen Verhältnisse bei der Operation auch in Bezug auf das Wasser und die Salzsäure, obgleich deren Menge auf den ersten Blick unwesentlich erscheinen möchte, genau innehält. Die Berechnung des frei

gewordenen wirksamen Chlors geschieht wie beim Chlorwasser aus dem verbrauchten unterschwefligsaurem Natron,

$0,00355 \times 28,5 = 0,101175$ *g* Cl oder 20,2 pCt. für 0,5 *g* Chlorkalk.

Ferrum carbonicum saccharatum. „1 *g* des Präparates werde bei Luftzutritt geglüht, der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen und mit Hülfe von etwas Kaliumchlorat oxydirt und durch Erhitzen vom freien Chlor vollständig befreit. Nach dem Erkalten und nach Zusatz von 2 *g* Jodkalium werde die Flüssigkeit in einer mit einem Glasstopfen wohl verschlossenen Flasche eine Stunde in gelinder Wärme bei Seite gestellt. Es müssen nach Zusatz von Jodzinkstärkelösung mindestens 17 *ccm* der titrimetrischen Natriumthiosulfatlösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jods verbraucht werden.“

Ferrum oxydatum saccharatum solubile. „2 *g* des Präparates werden bei Luftzutritt bis zur Zerstörung des Zuckers geglüht. Der Rückstand werde zerrieben, wiederholt mit heisser Salzsäure ausgezogen und das Filtrat nach Zusatz einiger Krystalle Kaliumchlorat bis zur völligen Oxydation des Eisens und Beseitigung des Chlors erhitzt. Nach dem Erkalten und Zusatz von 1 *g* Kaliumjodid werde die Flüssigkeit in einem mit Glasstopfen verschlossenen Glase eine Stunde in gelinder Wärme bei Seite gestellt. Es müssen dann nach Zusatz von etwas Jodzinkstärkelösung 10—10,7 *ccm* der Zehntel-Normalnatriumthiosulfatlösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jods gebraucht werden.“

Bringt man ein Eisenoxydsalz mit einem löslichen Jodid zusammen, so zersetzen sich beide unter Ausscheidung freien Jods. Der Process beginnt bereits bei gewöhnlicher Temperatur, kann aber nur durch Anwendung von Wärme vollständig und gleichmässig zu Ende geführt werden;



$$F_2O_3 + 2KJ = 2FeO + J_2 + K_2O$$

oder



$$F_2Cl_6 + 2KJ = 2FeCl_2 + J_2 + 2KCl.$$

Auf dieser Reaction und dem Messen des frei gemachten Jods durch unterschwefligsaures Natron beruhen die Vorschriften der Pharmakopöe zur Gehaltsbestimmung der genannten Eisenpräparate.

Das Glühen der abgewogenen Mengen der beiden Untersuchungsobjecte kann in einem Porzellan- oder Platintiegel geschehen, muss aber jedenfalls bei einer möglichst gelinden Hitze bewirkt werden. Glüht man zu stark, so löst das sich bildende Eisenoxyd sich nur sehr schwierig in Salzsäure. Man gebraucht bei gelinder Glühhitze etwa $^1/_2$ Stunde bis aller Kohlenstoff verbrannt ist. Vollständige Verbrennung muss aber stattgefunden haben; bei unvollständiger Verbrennung kann es vorkommen, dass die unverbrannte Kohle Eisen so fest umschliesst, dass es derselben auch mit concentrirter Salzsäure nicht vollständig entzogen werden kann. Filtrirt man von der ausgezogenen Kohle ab, wäscht dieselbe aus, und verbrennt sie nachträglich noch, so wird man in den meisten Fällen finden, dass dieselbe noch einen nicht unbeträchtlichen Rückstand von Eisenoxyd hinterlässt. Nach dem Erkalten übergiesst man den Rückstand, wenn der Tiegel etwas geräumig ist, gleich in diesem, sonst in einem Bechergläschen mit concentrirter Salzsäure, bedeckt mit einem Uhrglase und erwärmt, der Rückstand wird sich leicht lösen und muss nun eventuell vollständig in Oxyd übergeführt werden. Da andere freie Säuren als Salzsäure wegen der späteren Operationen nicht gegenwärtig sein dürfen, also auch keine Salpetersäure, so benützt man hierzu entweder Kaliumchlorat oder Mangansuperoxyd. Die Pharmakopöe schreibt ersteres vor. Man oxydirt unter gelindem Erwärmen in bekannter Weise vollständig (es sind nur einige Körnchen Kaliumchlorat nothwendig) und verjagt sodann das gebildete freie Chlor vollständig durch Kochen. Bliebe freies Chlor in der Flüssigkeit, so würde dieses aus dem Jodkalium gleichfalls Jod frei machen.

Ist das Glühen richtig und vorsichtig durchgeführt worden, so ist ohnehin alles Eisen als Oxyd vorhanden und eine Oxydation nicht nöthig. Wiederholt angestellte Versuche haben mir die Richtigkeit dieser Behauptung erwiesen.

Die zum Auflösen verwendete Salzsäure muss zuvor sorgfältigst geprüft werden, ob sie etwa Jodzinkstärkelösung bläut, da sie in diesem Falle auch aus dem Jodkalium Jod frei machen und die Resultate dann zu hoch ausfallen würden.

Die Lösung, welche alles Eisen nun als Oxyd enthält, bringt man in eine etwa 200 *ccm* fassende Flasche mit sehr gut ein-

geriebenem Glasstöpsel, fügt das Jodkalium zu, setzt den Stopfen ein, bindet ihn fest und erwärmt im Wasserbade etwa eine Stunde lang auf 50—60°.

Fig. 33.



Fig. 34.



Man kann hierzu jede Glasstöpselflasche benützen, deren Glasstöpsel sich durch Ueberbinden mit Pergamentpapier ordentlich befestigen lässt, denn sehr gross ist der Druck, welchen derselbe auszuhalten, nicht. Doch giebt es auch für diesen Zweck besonders construirte Flaschen mit Schraubvorrichtungen zur Befestigung des Deckels. Figuren 32 und 33 zeigen eine solche. Ebenso Figur 34 eine Vorrichtung, in welche Flaschen fest eingespannt werden können.

Fig. 35.



Die oben angegebene Temperatur von 50—60° C. werde, wenn irgend möglich, beim Erwärmen nicht überschritten. Bei höherer Temperatur zeigen sich massenhaft Joddämpfe, und Verluste sind dann, selbst bei sorgfältigem Verschluss, schwer zu vermeiden.

Ist die Operation beendet, so lässt man vollständig abkühlen, öffnet dann den Stöpsel der Flasche, giebt etwas Stärkelösung in dieselbe und titrirt darauf mit unterschwefligsaurem Natron wie gewöhnlich. Die Flasche wird geräumig genug sein, um auch gleich die Titration in derselben vornehmen zu können. Etwa in den Flaschenhals sublimirtes Jod muss natürlich sorgfältig zurückgespült werden, eventuell mit etwas Jodkaliumlösung.

Wie aus der oben angegebenen Formel ersichtlich, machen zwei Aequivalente Eisen 1 Aeq. J frei, es entspricht deshalb 1 *ccm* der Lösung des unterschwefligsauren Natrons

0,0056 Fe
oder 0,0072 FeO
oder 0,0116 $FeCO_3$
oder 0,0080 Fe_2O_3

und würde der Gehalt an letzterer Verbindung im Ferrum carbonicum saccharat. nach der Berechnung

$$0{,}0080 \times 17{,}0 = 0{,}136\ g \text{ oder } 13{,}6 \text{ pCt.}$$

im Ferrum oxydat. saccharat. solubil.

$0{,}0008 \times 10{,}0 - 10{,}7 = 0{,}080 - 0{,}0856\ g$ oder 4,0—4,28 pCt. für 2 *g* sein.

Liquor Ferri acetici. „2 *g* Liquor ferri acet. mit 1 *g* Salzsäure, 20 *ccm* Wasser und 1 *g* Jodkalium im verschlossenen Glas eine Stunde erwärmt, sollen soviel Jod abscheiden, dass nach dem Erkalten nicht weniger als 17,0 bis 18,0 Liquor natrii thiosulfur. volumetric. zur Entfärbung der mit Stärkelösung blaugefärbten Flüssigkeit verbraucht werden. Der Liquor soll demnach 4,8 bis 5,0 pCt. Eisen enthalten."

Eine Oxydation ist hier nicht nöthig, da alles Eisen bereits als Eisenoxyd vorhanden ist, die entstehende freie Essigsäure beeinträchtigt die Reaction nicht,

$$0{,}0056 \times 17 \text{ bis } 18{,}0\ ccm = 0{,}0952 \text{ bis } 0{,}1008\ g \text{ Fe}$$
$$\text{oder } 4{,}76 \text{ bis } 5{,}04 \text{ pCt.}$$

Alle diese Eisenpräparate kann man natürlich auch mit übermangansaurem Kali titriren. Liquor ferri acetici müsste jedoch eingedampft und der Rückstand wie bei Ferrum carb. und oxydat. geglüht werden, denn die Essigsäure würde stören. Ferner müssten die Glührückstände zum Titriren mit übermangansaurem Kali mit Schwefelsäure, nicht mit Salzsäure (aus den in dem betreffenden Kapitel entwickelten Gründen) aufgenommen werden. Die Lösungen wären mit eisenfreiem Zink zu reduciren und wären dann zum Titriren mit Kaliumpermanganat fertig. (Wie in dem betreffenden Kapitel auch angegeben.)

Umgekehrt könnten auch die Eisenpräparate, für welche die Bestimmungen mit Kaliumpermanganat vorgeschrieben sind, nach geeigneter Vorbereitung mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron titrirt werden.

Tinctura Jodi. „2 *g* Jodtinktur müssen nach Zusatz von 25 *ccm* Wasser, 0,5 *g* Kaliumjodid und etwas Stärkelösung 13,8 bis 14,3 *ccm* Zehntel-Normalnatriumthiosulfatlösung zur Bindung des Jods verbrauchen."

Ueber die Ausführung ist nichts weiter zu sagen.

$0,0127 \times 13,8$ bis $14,3 = 0,1752$ bis $0,1803$ *g* J
oder 8,76 bis 9,01 pCt. für 2 *g*.

c) Methoden, welche auf der Verwendung von Jod und arseniger Säure beruhen.

Arsenige Säure wird durch Chlor, Brom und Jod zu Arsensäure oxydirt. Die Reaction verläuft in saurer Lösung langsam und unregelmässig, in alkalischer Lösung dagegen sehr glatt. Da sich jedoch Chlor, Brom und Jod mit Aetzalkalien wie mit kohlensauren Alkalien direct verbinden, so muss die Alkalität der zu titrirenden Flüssigkeit durch doppeltkohlensaure Alkalien hervorgebracht werden, diese werden nicht direct, sondern nur insoweit zersetzt, als es der Verlauf der unten angegebenen Reaction erfordert; am geeignetsten ist das Ammoniaksalz.

Das einzige Präparat, welche nach der Pharmakopöe auf diese Weise zu analysiren ist, ist

Liquor Kalii arsenicosi. 100 Theile enthalten 1 Theil arseniger Säure. „5 *g* mit 20 *g* Wasser, 1 *g* doppeltkohlensaurem Natron und einigen Tropfen Stärkelösung vermischt, sollen 10 *ccm* $^1/_{10}$ Jodlösung entfärben; der weitere Zusatz von 0,1 *ccm* bewirke alsdann die blaue Jodstärkefärbung bleibend."

Der chemische Process, welcher dieser Titration zu Grunde liegt, ist der folgende:



$$AsO_3K_3 + J_2 + 2NaHCO_3 = AsO_4K_3 + 2NaJ + CO_2 + H_2O.$$

Auf ein Molekül arseniger Säure kommen, wie aus der Formel ersichtlich, 2 Aeq. Jod. Die Berechnung ist deshalb, da das Molekül der arsenigen Säure (As_2O_3) 99 ist, folgende:

$0,0099 \times 5,0 = 0,0495$ *g* in 5 *g* Liq. Kalii arsenicosi
oder 0,99 pCt. statt 1,00 pCt.

Die Ausführung ist äusserst einfach, man lässt zu der in einem Becherglase befindlichen und alkalisch gemachten Lösung der arsenigen Säure so lange Jodlösung zufliessen, bis dauernde Bläuung eintritt. Da ein kleiner Ueberschuss von Natriumbicarbonat keinen Schaden bringt, so braucht dieses nicht mit höchster Genauigkeit abgewogen zu werden.

Es ist leicht einzusehen, dass man nach dieser Methode auch das Jod bestimmen kann, wenn man eine genau eingestellte Lösung von arseniger Säure besitzt. Man nimmt die letztere $^1/_{20}$ normal, wiegt 4,95 arsenige Säure ab, löst mit Hülfe von Natronlauge, macht mit Salzsäure eben wieder sauer, sodann mit Natriumbicarbonat oder Ammoncarbonat alkalisch und füllt zum Liter auf. Diese Lösung ist unbegrenzt lange haltbar, ein grosser Vortheil.

Auch Chlor und Brom, unterchlorigsaures Natron etc. kann man mit dieser Lösung bestimmen. Man lässt zu den Lösungen der gedachten Körper arsenige Säure zufliessen, bis ein herausgenommener Tropfen der zu titrirenden Flüssigkeit Jodkaliumstärkepapier nicht mehr bläut, oder man giebt die arsenige Säure im Ueberschuss zu und misst die Menge dieses Ueberschusses dann mit Jodlösung zurück. Letzteres Verfahren ist das empfehlenswerthere, da man erstens nicht zu tüpfeln braucht und da zweitens die Endreaction durch das Auftreten einer Färbung, nicht durch das Verschwinden einer solchen bemerkbar gemacht wird.

Fällungs-Analysen.

Die Fällungsanalysen umfassen solche Arbeiten, bei denen aus der Maassflüssigkeit und der Lösung der zu bestimmenden Substanz ein unlöslicher Körper ausgeschieden wird. Die Ausfällung an sich bietet hierbei nur geringe Schwierigkeiten, wohl aber das Erkennen des Endpunktes der Reaktion, wenn die Ausfällung vollständig bewirkt, von der ausfällenden Flüssigkeit aber noch kein Ueberschuss zugesetzt worden ist. Nur bei wenigen Fällungsanalysen ist die Endreaktion durch eine Farbenveränderung in der Flüssigkeit selbst zu erkennen, wie bei der Titration der Chloride, Bromide, Jodide und Cyanide durch Silberlösung mit Hülfe von chromsaurem Kali. Bei vielen Fällungsanalysen muss beobachtet werden ob ein zugesetzter Tropfen noch einen weiteren Niederschlag hervorbringt oder es muss ein Tropfen der Flüssigkeit herausgenommen und mit einem Reagens zusammengebracht werden mit dem eine Farbenveränderung eintritt (Tüpfelanalysen, so Titration der Carbolsäure, Phosphorsäure). Es ist leicht einzusehen, dass die letztgenannten beiden Methoden höchste Genauigkeit nicht erreichen lassen; wo es angeht vermeidet man desshalb bei exakten Bestimmungen derartige Fällungsanalysen. In der Pharmakopöe geschieht nur die Bestimmung des Phenols auf diese Weise; die übrigen Fällungsanalysen mit Silberlösung ermöglichen, wie bereits erwähnt, die Anwendung eines Indicators in der Flüssigkeit selbst und gehören zu den besten maassanalytischen Methoden.

a) Durch Silbernitrat und Chlornatriumlösung mit Hülfe von Kaliumchromat.

Diese Methode beruht darauf, dass eine neutrale Silberlösung in einer neutralen oder nur ganz schwach alkalischen Lösung eines Chlorides, Bromides, Jodides oder Cyanides,

welche mit etwas Kaliumchromat versetzt ist, nicht eher einen Niederschlag von rothem Silberchromat hervorbringt, bis die Säuren der oben genannten Salze in die entsprechenden Silberverbindungen umgewandelt worden sind. Setzt man beispielsweise zu einer Kochsalzlösung einige Tropfen Kaliumchromatlösung und tröpfelt Silberlösung zu, so erscheint an der Einfallsstelle jedes Tropfens eine rothe Wolke, die beim Umschütteln erst schneller, später langsamer verschwindend, endlich wenn alles Chlor ausgefällt ist, sich über die ganze Flüssigkeit verbreitet, dieselbe erst schwach röthlich, nach weiterem Zusatze kräftig roth färbt. Versetzt man eine Silberlösung mit Kaliumchromat, so färbt sich dieselbe blutroth; diese Färbung verschwindet auf Zusatz einer Chloridlösung, jedoch nicht früher, als bis alles Silber als Chlorid ausgefällt ist. Da das Auftreten der rothen Färbung schärfer zu beobachten ist, als das Verschwinden derselben, so stellt man gewöhnlich die Silberlösung gegen die Chlornatriumlösung ein, so dass erstere zum Hervorrufen der Endreaktion in schwachem Ueberschusse vorhanden sein muss. Stellt man die Chlornatriumlösung gegen die Silbernitratlösung ein, so braucht erstere zum Hervorrufen der Endreaktion (dem Verschwinden der Farbe) nicht im Ueberschuss vorhanden zu sein. Es ist hierauf ebenso wie auf die ähnlichen Verhältnisse bei den Sättigungsanalysen zu achten.

Da das chromsaure Silber in Säuren wie in Alkalien löslich ist, so lassen sich diese Titrationen nur, was schon eingangs angegeben ist, in neutralen Lösungen ausführen. Bei einem ganz geringen Ueberschuss des Alkali's tritt die Endreaktion noch deutlich ein, niemals aber, wenn die Säure in noch so minimaler Spur überwiegt. Bei Bestimmung der Chloride neben kohlensauren Salzen wird hierauf zurückgekommen werden.

Die Pharmakopöe bestimmt über die beiden Maassflüssigkeiten:

Liquor Argenti nitrici volumetricus. Zehntel-Normalsilberlösung. „17 *g* geschmolzenen Silbernitrats zum Liter in Wasser gelöst."

Liquor Natrii chlorati volumetricus. Zehntel-Normalkochsalzlösung. „5,85 *g* reinen, trockenen Kochsalzes werden mit Wasser zum Liter gelöst. 10 *ccm* dieser Lösung müssen

nach Zusatz von einigen Tropfen Kaliumchromatlösung 10 *ccm* der volumetrischen Silberlösung bis zum Eintritt einer schwachen Röthung verbrauchen."

Diese letztere Forderung ist, wenn beide Salze, Silbernitrat wie Chlornatrium, im Zustande grösster Reinheit und genau in obigen Verhältnissen abgewogen worden sind, einfach unerfüllbar, es wird stets 0,05—0,1 *ccm* Silberlösung über 10 *ccm* verbraucht werden müssen. Auch Mohr, der Erfinder der Methode, hob bei Veröffentlichung derselben in den Beleganalysen hervor, dass er von der $^1/_{10}$ Silberlösung stets 0,1 *ccm* mehr gebraucht habe, als von der $^1/_{10}$ Kochsalzlösung.

Da beide Normalflüssigkeiten sich durch Abwiegen der betreffenden Substanzen leicht sehr genau herstellen lassen, so verzichtet man jedoch hierauf nicht gern, indem man etwa die Silberlösung empirisch gegen Kochsalz einstellt (wie Kalilauge gegen Oxalsäure), sondern man wägt, wie oben angegeben je $^1/_{10}$ Aeq. ab, titrirt die Silberlösung gegen das Kochsalz, notirt den von ersterer verbrauchten Ueberschuss und zieht diesen bei jeder Analyse ab. Es wird derselbe, bei einigermaassen kräftiger Endreaktion 0,1 *ccm* betragen.

Zur Herstellung selbst verfährt man folgendermaassen:

Argentum nitricum fusum wird genau nach den Angaben der Pharmakopöe geprüft, ausserdem noch, indem man einem Theile der nach der Pharmakopöe mit Schwefelsäure versetzten Lösung etwas Jodstärkekleister zugiebt, auf das nicht selten im Höllenstein vorhandene salpetrigsaure Silber reagirt. Erweist sich das salpetersaure Silber vollkommen rein und trocken, so wird ein kleiner Theil im Porzellanmörser fein zerrieben, um beim Abwiegen zu dienen, da man mit den grösseren Stücken allein 17 *g* nicht leicht treffen kann.

Natrium chloratum muss gleichfalls allen Anforderungen der Pharmakopöe auf das Beste entsprechen, es ist bei der Prüfung besonders auf (von der Reinigung desselben herrührend) Spuren von kohlensaurem Natron zu achten. Vor dem Abwiegen muss dasselbe aber jedenfalls scharf getrocknet oder schwach geglüht werden, da es sehr leicht etwas Feuchtigkeit anzieht.

Nun pipettirt man 10 *ccm* Kochsalzlösung ab, verdünnt dieselbe mit 20 bis 30 *ccm* destillirtem Wasser, fügt 2 bis 3 Tropfen

der unter den Reagentien der Pharmakopöe aufgeführten Lösung des neutralen (gelben) chromsauren Kali zu und lässt nun, das auf ein Blatt weisses Papier gestellte Becherglas in der Rechten, den Quetschhahn der in $^1/_{10}$ getheilten Bürette in der Linken haltend, langsam Silberlösung zufliessen. Man schwenkt dabei das Becherglas, es immer über dem weissen Papier haltend, um. Jeder Tropfen Silberlösung erzeugt in der im Becherglas befindlichen Flüssigkeit eine kleine weisse Wolke von Chlorsilber, umgeben von einer rothen Zone. Letztere verschwindet beim Umschwenken zuerst rasch, später langsamer, zuletzt aber gar nicht mehr, indem sich gleichzeitig die Flüssigkeit, welche vorher einen gelblichen Ton besass, schwach roth und nach Zusatz eines weiteren Tropfens Silberlösung stärker roth färbt. Der Farbenübergang ist schärfer wahrzunehmen, wenn das Chlorsilber sich etwas zusammengeballt hat und nicht in ganz feinen Flocken in der Flüssigkeit umherschwimmt und wenn die Flüssigkeit nicht zu stark gelblich gefärbt war, deshalb verdünnt man mit Wasser und setzt nur 2 bis 3 Tropfen Kaliumchromatlösung zu.

Beide Lösungen sind $^1/_{10}$ normal, jeder Cubikcentimeter Silberlösung entspricht $^1/_{10000}$ Aeq. Kochsalz in Grammen, 10 *ccm* demnach 0,0585 *g*, 1000,0 = 5,85.

$$0{,}00585 \times 10 = 0{,}0585 \text{ pro } 10 \; ccm.$$

Fällungsanalysen der Pharmakopöe nach dieser Methode.

Ammonium bromatum. „10 *ccm* einer Lösung von 3 *g* scharf getrocknetem Bromammonium in 100 *ccm* Wasser dürfen nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung nicht mehr als 31,1 *ccm* Zehntelnormalsilberlösung bis zur bleibenden Röthung verbrauchen."

Die Titration des aufgelösten Bromammoniums wird ausgeführt genau wie die des Chlornatriums. Bromammonium hat das Aeq. 98. 1 *ccm* einer zehntelnormalen Lösung entspricht dem zehntausendsten Theil dieser Menge in Grammen, demnach 0,0098.

$$0{,}0098 \times 31{,}1 = 0{,}30478.$$

Da sich in 10 *ccm* der abgemessenen Bromammoniumlösung 0,3 *g* des Salzes befanden, so entspräche die eben gefundene

Menge 101,59 pCt. Es soll aber das Bromammonium frei oder fast frei von Chlorammonium sein und da dieses ein weit niedrigeres Aequivalentgewicht hat, gebrauchen 0,3 *g* desselben eine weit grössere Menge Silberlösung.

$$0{,}00535 \times 31{,}1 = 0{,}166385 = 55{,}46 \text{ pCt. für } 0{,}3\ g.$$

Es wird deshalb der Gehalt des Bromides an Chlorid mit Sicherheit durch einen Mehrverbrauch an Silberlösung verrathen, nachdem durch eine besondere Prüfung, welche die Pharmakopöe vorschreibt, das Nichtvorhandensein von Jodid erwiesen worden ist.

Es ist deswegen vorgeschrieben, dass nicht mehr als 31,1 *ccm* verbraucht werden dürfen.

Die Menge des wirklich vorhandenen Ammoniumbromids und Ammoniumchlorids ermittelt man nach beendigter Titration indem man aus der Zahl, welche die Differenz der Aequivalentgewichte beider angiebt, und der Zahl der mehr, als für reines Ammoniumbromid nothwendig, verbrauchten Cubikcentimeter, berechnet, wieviel Cubikcentimeter für Chlorid, wieviel für Bromid verbraucht worden sind. Soll die Rechnung richtig sein, so darf natürlich das untersuchte Salz andere Verunreinigungen, sowie Feuchtigkeit, nicht enthalten.

Es seien beispielsweise für 0,3 *g* Ammoniumbromid die von der Pharmakopöe gestatteten 31,1 *ccm* $AgNO_3$ $^1/_{10,000}$ verbraucht worden. 0,3 *g* NH_4Br würden für sich gebraucht haben

$$0{,}0098 : 1{,}0\ ccm = 0{,}30 : x\ ccm = 30{,}6.$$

Verbraucht worden sind 31,1, Differenz 0,5 *ccm*.

Das Aequivalentgewicht von NH_4Br ist	98
das von NH_4Cl ist	53,5
Differenz	44,5.

Nun setzt man an

$$44{,}5 : 98 = 0{,}5 : x = 1{,}06.$$

1,06 *ccm* sind durch Chlor zersetzt worden, der Rest, 30,04 *ccm* durch Brom.

$$0{,}0098 \times 30{,}04 = 0{,}2943 = 98{,}1 \text{ pCt. } NH_4Br$$
$$0{,}00535 \times 1{,}06 = 0{,}00567 = 1{,}9 \text{ pCt. } NH_4Cl.$$

Kalium bromatum. „10 *ccm* einer Lösung von 3 *g* scharf getrockneten Kaliumbromid in 100 *ccm* Wasser dürfen nicht mehr

als 25,6 *ccm* Zehntelnormalsilberlösung bis zur Röthung verbrauchen."

Die Ausführung ist ganz wie bei Ammoniumbromid. Das Aequivalentgewicht des Bromkaliums ist 119,1, das des Chlorkaliums 74,6. Differenz 44,5.

0,3 *g* KBr gebrauchen demnach

$$0{,}01191 : 1{,}0 \text{ ccm} = 0{,}30 : x \text{ ccm} = 25{,}2.$$

Wurden verbraucht 25,6 *ccm*, so ist Differenz 0,4 *ccm*.

$$44{,}5 : 119{,}1 = 0{,}4 : x = 1{,}07.$$

1,07 *ccm* wurden für Fällung des Chlorids gebraucht.

$$0{,}0119{,}1 \times 24{,}53 = 0{,}29215 = 97{,}38 \text{ pCt. KBr}$$
$$0{,}00746 \times 1{,}07 = 0{,}00798 = 2{,}66 \text{ pCt. KCl.}$$

Natrium bromatum. „10 *ccm* einer Lösung von 3 *g* scharf getrockneten Natriumbromid in 100 *ccm* Wasser dürfen nicht mehr als 29,6 *ccm* Zehntelnormalsilberlösung bis zur Röthung verbrauchen."

Ausführung und Berechnung wie bei den vorhergehenden beiden Analysen.

Dass die Pharmakopöe bei allen drei Präparaten sagt, 3 *g* gelöst in 100 *ccm* Wasser, nicht 3 *g* zu 100 *ccm* Flüssigkeit, darf als ein Schreibfehler aufgefasst werden und die Lösungen müssen dem entsprechend auch, wie es maassanalytisch allein richtig ist, durch Auflösen von je 3 *g* der Salze und Auffüllen dieser Lösungen bis zur Marke des 100 *ccm* Kölbchen hergestellt werden.

Argentum nitricum cum Kalio nitrico. „1 *g* des Präparats darf nach seiner Lösung in 10 Theilen Wasser und Mischung mit 20 *ccm* NaCl $^1/_{10000}$ und nachherigem Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung nur 0,5 bis 1,0 *ccm* $AgNO_3$ $^1/_{10000}$ zur Röthung gebrauchen."

Die directe Methode ist hier in eine Restmethode verwandelt, man fällt das Silber durch einen Ueberschuss von Chlornatrium aus und misst die Menge dieses Ueberschusses dann wie vorher mit Silberlösung. Silbernitrat hat das Aeq. 170. Zur Fällung desselben in dem salpeterhaltigen Höllenstein sollen 20 *ccm* weniger 0,5—1,0 *ccm* verbraucht werden, das Präparat demnach etwa 32—33 pCt. Höllenstein enthalten.

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}0170 \times 19{,}0 = 0{,}323 \;\; = 32{,}3 \;\; \text{pCt.} \\ 0{,}0170 \times 19{,}5 = 0{,}3335 = 33{,}35 \;\text{pCt.} \end{array}\right\} \text{für } 1\, g.$$

Aqua Amygdalarum amararum „27,0 *g* Aq. Amygd. mit 54,0 *g* Wasser verdünnt, versetze man mit breiförmigem Magnesiahydrat bis zur Undurchsichtigkeit und füge einige Tropfen Kaliumchromatlösung hinzu. Hierauf lasse man so lange Zehntel-Normalsilberlösung zufliessen, bis die beim jedesmaligen Zusatze entstehende rothe Färbung von Silberchromat eben nicht mehr verschwindet.“

Freie Cyanwasserstoffsäure fällt das Silber nicht aus dem Silbernitrat, sondern nur gebundene durch doppelte Zersetzung. Es muss also, um das Bittermandelwasser mit Silbernitrat titriren zu können, zu der Cyanwasserstoffsäure eine Base gesetzt werden, welche leicht mit derselben in Verbindung tritt, von welcher aber ein Ueberschuss die Flüssigkeit nicht alkalisch macht, da, wie oben erwähnt, nur in neutraler Lösung das chromsaure Silber sich bildet und das Erkennen der Endreaction ermöglicht.

Magnesiahydrat reagirt nun zwar alkalisch, jedoch so schwach (es löst sich 1 : 50 000 bis 55 000), dass dadurch der Gang der Titration nur unmerklich beeinflusst wird. Nur wenn man die bis zur Röthung titrirte Flüssigkeit stehen lässt, erkennt man an dem Missfarbigwerden derselben, dass Magnesiahydrat doch nicht ganz ohne Einfluss auf Silberchromat ist.

Bei Ausführung gebe man von dem Magnesiahydrat nicht zu wenig zu, sondern so viel, dass die Flüssigkeit durch dasselbe ganz undurchsichtig wird, da, wie *Mylius* nachgewiesen hat, bei Zugabe einer nur eben hinreichenden Menge von Magnesiahydrat die Reaction weit langsamer verläuft, als wenn ein Ueberschuss desselben vorhanden.

Bei der Darstellung von Magnesium hydricum pultiforme (angegeben unter den Reagentien der Pharmakopöe), sorge man dafür, dass bei der Ausfällung die schwefelsaure Magnesia, nicht die Natronlauge im Ueberschuss bleibt. Es ist nämlich das Magnesiahydrat sehr schwer vollständig auszuwachen; eine kleine Verunreinigung derselben mit schwefelsaurer Magnesia schadet nicht, wohl aber eine solche mit Natronhydrat.

Statt Magnesium hydricum pultiforme kann auch Magnesia usta, die mit Wasser angerührt einige Stunden gestanden hat, benutzt werden. Beide aber müssen vor ihrer Verwendung auf das Sorgfältigste auf etwa vorhandene Chloride geprüft werden, da eine Verunreinigung mit diesen sie natürlich unverwendbar macht. Die Chloride würden Silber mit ausfällen und dann als Cyanwasserstoffsäure berechnet werden.

Will man sich überzeugen, dass ausgefälltes Cyansilber frei von Chlorsilber ist, so erhitzt man mit verdünnter Schwefelsäure. NAg wird hierbei zersetzt, ClAg nicht, die Flüssigkeit wird also bei Abwesenheit von ClAg nicht klar werden.

Das Aeq. der Blausäure ist 27. Da 27 *g* zur Prüfung abgewogen werden sollen, so wird jeder *ccm* Silberlösung 0,01 *g* Blausäure entsprechen, und zur Titration eines vorschriftsmässigen Bittermandelwassers werden 10 ccm erforderlich sein

$$0{,}0027 \times 10{,}0 = 0{,}027 \text{ oder } 0{,}1\% \text{ für } 27\ g.$$

Bei der ersten Titrirung des frisch destillirten Bittermandelwassers wird in den meisten Fällen ein höherer Gehalt an Blausäure gefunden werden. Es ist dann nöthig, dasselbe zu verdünnen. Es seien z. B. 14,3 *ccm* Silberlösung verbraucht worden und es seien von dem, nach dieser Bestimmung 0,143 procentigem Destillat noch 1163 *g* vorhanden. Man erfährt dann nach der bekannten Gleichung

$$\frac{0{,}143 \times 1163{,}0}{0{,}1} = 1663{,}09$$

dass das Destillat auf 1663 *g* gebracht werden muss, um die vorschriftsmässige Stärke zu erhalten. Der Sicherheit halber wird man sich von der Richtigkeit durch eine neue Titration überzeugen.

Welchen Werth die Pharmakopöe auf einen ganz genauen Gehalt dieses Präparates legt, geht daraus hervor, dass die Silberlösung zu dem gehörig vorbereiteten Bittermandelwasser zugesetzt werden soll, bis die Röthung eben aufhört zu verschwinden. Es soll also der geringe Ueberschuss an Silberlösung, welcher nöthig ist die Röthung hervorzurufen vermieden werden, da mit demselben das Präparat ein wenig stärker ausfallen würde. Wenn man sich nach der oben gegebenen An-

leitung jedoch die Menge der Silberlösung, welche zum Hervorbringen der Endreaction nöthig ist, notirt hat, so titrirt man wie gewöhnlich bis zur Röthung und verfährt wie dort angegeben und wie bei den übrigen Titrationen mit Silberlösung. Es ist dies einer der Vortheile, welche stets genaues Arbeiten bringt.

b) Durch freies Brom in wässriger Lösung.

Freies Brom mit einer Lösung von Phenol zusammengebracht, fällt das Phenol als Tribromphenol aus:

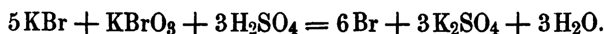


$$C_6H_5OH + 6\,Br = C_6H_2Br_3OH + 3\,BrH.$$

Die Reaction ist eine sehr scharfe. *Landolt* beobachtete, dass Bromwasser noch eine deutliche Trübung veranlasste in einer Lösung von 1 Phenol in 43700 Wasser.

Das Bromwasser wird für andere Bestimmungen als die der Carbolsäure nicht benützt.

Das Bromwasser ist, wegen der Flüchtigkeit und Giftigkeit des freien Broms nicht gut aufzubewahren. Man stellt sich deshalb jedesmal nur die eben nöthige Menge desselben her und zwar aus Bromkalium und bromsaurem Kali durch Zersetzung mit Schwefelsäure. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



$$5\,KBr + KBrO_3 + 3\,H_2SO_4 = 6\,Br + 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O.$$

Das Brom wird hierbei erst in der Flüssigkeit selbst frei und belästigt deshalb sehr wenig.

Die Pharmakopöe sagt über die erforderlichen Lösungen:

Liquor Kalii bromati volum. Einzwanzigstel-Normalkaliumbromidlösung. KBr $^5/_{100000}$. „5,94 *g* Kaliumbromid zum Liter in Wasser gelöst.“

Liquor Kalii bromici volum. Einhundertstel-Normalkaliumbromatlösung. $KBrO_3$ $^1/_{100000}$. „1,667 *g* Kaliumbromat zum Liter in Wasser gelöst.“

Die Mischung von je 50 *ccm* dieser beiden Lösungen entwickeln nach Zusatz von 5 *ccm* Schwefelsäure (spec. Gew. 1,836 bis 1,840) so viel Brom, dass 0,0469 Carbolsäure als Tribromphenol gebunden werden.

Die Darstellung der Lösungen ist einfach, sobald die erforderlichen Salze in vollkommener Reinheit vorhanden sind. Man trocknet jedes derselben scharf, wiegt ab und füllt zum Liter auf.

Von der Reinheit der Salze aber muss man sich vorher überzeugen. Kaliumbromid prüft man mittelst $AgNO_3$ $^1/_{10000}$ quantitativ auf seine Reinheit, wie dies im vorhergehenden Abschnitt angegeben ist. Dasselbe darf natürlich nicht 2,6 % KCl enthalten, wie es bei dem als Medikament dienenden zulässig ist, sondern muss chemisch rein sein.

Kaliumbromat ist häufig mit Kaliumbromid verunreinigt, man prüft auf letzteres indem man eine schwache (nicht über $^1/_4$ % enthaltende) Lösung von $KBrO_3$ mit Salpetersäure ansäuert und mit Silbernitrat versetzt. Entsteht ein Niederschlag der auch beim Erhitzen nicht verschwindet, so ist KBr zugegen. In concentrirten Lösungen von Kaliumbromat entsteht durch Silbernitrat ein Niederschlag von bromsaurem Silber, der in Salpetersäure beim Erwärmen erst nach längerer Zeit löslich ist. Man kann auch auf Kaliumbromid prüfen, indem man eine concentrirte (10 % ige) Lösung von Kaliumbromat ammoniakalisch macht und nun Silbersalz zufügt. Da bromsaures Silber in Ammoniak sehr leicht löslich ist, so wird durch dieses kein Niederschlag bewirkt, wohl aber durch Bromkalium; Spuren des letzteren können aber hierbei übersehen werden, da auch AgBr in Ammoniak nicht ganz unlöslich ist, freilich ist die Löslichkeit desselben nur eine sehr geringe. Die quantitative Bestimmung (die empfehlenswertheste Prüfung) der Reinheit des Kaliumbromats wird bewirkt mit Hülfe der Normalnatriumthiosulfatlösung. Man stellt zu diesem Behufe die Kaliumbromat- und die Kaliumbromidlösung genau nach der Pharmakopöe her, nachdem man sich zuvor von der Reinheit des Kaliumbromids überzeugt hat, setzt zu der Mischung von je 50 *ccm* der Lösungen 5 *ccm* conc. Schwefelsäure und, nach dem Umschwenken, 2 *g* jodsäurefreies Jodkalium. Das frei gewordene Brom macht aus dem Jodkalium die ihm äquivalente Menge Jod frei und dieses wird mit unterschwefligsaurem Natron gemessen, wie unter Aqua chlorata und Calcaria chlorata angegeben. Da 1 *ccm* $Na_2S_2O_3$ $^2/_{10000}$ 0,0080 Br entspricht, so

müssen zu den obigen Lösungen 30,0 *ccm* verbraucht werden, Wird weniger verbraucht, so war das Kaliumbromat nicht rein. Man verschafft sich dann entweder reines Salz und stellt neue Lösung dar, oder man berechnet wie viel mittelst des vorhandenen Salzes Brom frei gemacht wird und stellt darnach auch bei Titration der Carbolsäure die Rechnung an. Näheres hierüber befindet sich am Schlusse des Abschnittes bei dem Vorschlage eine etwas andere Methode als die von Pharmakopöe vorgeschlagene zur Prüfung der Carbolsäure zu benutzen.

Jodzinkstärkepapier, das für die Prüfung nach der Pharmakopöe gleichfalls nothwendig ist, wird durch Tränken von eisenfreiem Filtrirpapier mit Jodzinkstärkelösung und Trocknen desselben hergestellt.

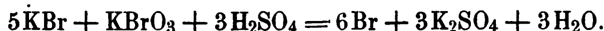
Fällungsanalyse der Pharmakopöe nach dieser Methode.

Acidum carbolicum liquefactum. „1 *g* des Präparates werde mit Wasser zu einem Liter aufgefüllt. Von dieser Lösung dürfen nicht mehr als 51,6 bis 52,6 *ccm* verbraucht werden um das Brom zu binden, welches aus der Mischung von je 50 *ccm* der volumetrischen Lösungen von Kaliumbromat und Kaliumbromid bei Zusatz von 5 *ccm* Schwefelsäure frei wird. Das Ende der Reaction wird daran erkannt, dass Jodzinkstärkepapier durch die filtrirte Flüssigkeit nicht mehr gebläut wird.“

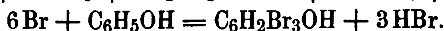
Man pipettirt je 50 *ccm* Kaliumbromid- und Kaliumbromatlösung in einen ca. 200 *ccm* fassenden Schüttelcylinder mit Glasstopfen ab, sodann 5 *ccm* verdünnte Schwefelsäure und lässt diese vorsichtig an der Wand des Cylinders herunterlaufen. Dann lässt man von der Carbolsäure die annähernd nöthige Menge, also 50 *ccm* zufliessen und mischt die Flüssigkeiten in dem Cylinder durch vorsichtiges Neigen und Schwenken desselben. Nach dem vollständigen Mischen lässt man einige Minuten ruhig stehen, dann öffnet man den Cylinder, nimmt mit einem Glasstabe einen Tropfen Flüssigkeit heraus, es thunlichst vermeidend etwas von dem gebildeten Niederschlage mit an den Glasstab zu bekommen und tupft diesen Tropfen auf Jodzinkstärkepapier. Entsteht sofort ein deutlicher blauer Fleck, so ist noch Brom im Ueberschuss vorhanden, man setzt 0,2 bis 0,4 *ccm* Carbolsäurelösung zu, schüttelt gut um, wartet

kurze Zeit und fährt so fort, bis kein blauer Fleck mehr hervorgerufen wird. Bringt man mit der Flüssigkeit auch etwas von dem gefällten Tribromphenol auf das Jodkaliumstärkepapier, so vermag dieser Niederschlag gleichfalls eine Bläuung hervorzurufen. Dieselbe tritt jedoch stets erst nach einiger Zeit auf und giebt deshalb bei nur einiger Uebung nicht leicht zu Täuschungen Anlass. Es ist nicht zu empfehlen, das Jodkaliumstärkepapier mit etwas reinem Fliesspapier zu überdecken, auf dieses den zu prüfenden Tropfen fallen zu lassen, um so denselben gleichsam zu filtriren und die Reaction rein zu erhalten. So bestechend diese Modification auf den ersten Blick aussieht, so wenig zu empfehlen ist dieselbe, sie beeinträchtigt die Genauigkeit ganz wesentlich. Nach Beendigung der ersten Titration wiederholt man die ganze Operation und setzt hierbei die nöthige Carbolsäurelösung bis auf wenige Zehntel zu. Durch das oft wiederholte Oeffnen des Cylinders geht von dem in demselben enthaltenen freien Brom etwas verloren und man findet deshalb gewöhnlich das erste Mal für die Carboläure zu hohe Zahlen.

Der Process, welcher dieser titrimetrischen Operation zu Grunde liegt, lässt sich, wie schon oben erwähnt, durch folgende Formeln ausdrücken.



$$5\,KBr + KBrO_3 + 3\,H_2SO_4 = 6\,Br + 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O.$$



$$6\,Br + C_6H_5OH = C_6H_2Br_3OH + 3\,HBr.$$

So lange freies Brom vorhanden, macht dasselbe aus dem Jodzink Jod frei und dieses bläut Stärke, wodurch das Ende der Reaction erkannt werden kann.

Nach der oben angegebenen Formel sind 6 Br nöthig, um 1 C_6H_5OH als Tribromphenol zu fällen, also 480 Br für 94 Carbolsäure. In 100 *ccm* der beiden zusammengemischten Lösungen befinden sich 0,240 *g* Br, denn

50 *ccm* KBr $^5/_{100000}$ $0{,}00400 \times 50 = 0{,}200$ Br
50 *ccm* $KBrO_3$ $^1/_{100000}$ $0{,}00080 \times 50 = 0{,}040$ Br
0,240 Br.

0,240 Br entsprechen 0,047 C_6H_5OH, welch' letztere Menge in 51,6 bis 52,6 *ccm* der Carbolsäurelösung 1 : 1000 enthalten sein soll.

51,6 bis 52,6 : 0,047 = 1000,0 : x = 0,910 bis 0,893.

Da zur Auflösung in 1000 *ccm* 1 *g* Acid. carbolic. liquefact. benützt worden ist, so soll der Gehalt derselben an C_6H_5OH demnach 89,3 bis 91,0 pCt. betragen.

Die obige Methode leidet nun an mannigfachen Uebelständen, sie ist umständlich auszuführen und sie giebt keine genauen Resultate.

Die Bildung des Tribromphenols geht nur rasch und glatt vor sich, wenn ein Ueberschuss vom Brom vorhanden ist. Setzt man Bromwasser allmählich zur Carbolsäurelösung oder Carbolsäurelösung allmählich zu Bromwasser und beobachtet, wie lange noch ein Niederschlag gebildet wird, so muss man am Ende der Operation zwischen jedem Zusatze ziemlich lange Zeit verstreichen lassen, da sich die Bildung von Tribromphenol zuletzt sehr langsam vollzieht. Wenn man aber auch noch so lange gewartet hat, so ist man nie sicher, ob man nicht besser noch etwas gewartet hätte, da man einen bestimmten Anhalt eben nicht hat. Ausserdem sind Tüpfelanalysen, wie schon oft erwähnt, nie so genau als solche, bei denen die Beendigung der Reaction in der Flüssigkeit selbst sichtbar wird.

Weniger umständlich und jedenfalls genauer lässt sich die Carbolsäure durch Brom bestimmen, wenn man die obige directe Methode in eine Restmethode verwandelt, indem man die Bromlösung mit einer zur Ausfällung des Broms nicht ganz hinreichenden Menge der Carbolsäurelösung versetzt, das überschüssige Brom auf Jodkalium einwirken lässt und das frei gewordene Jod mit unterschwefligsaurem Natron bestimmt.

Man gebraucht dann auch nicht absolut reines KBr und $KBrO_3$, sondern man bestimmt den Wirkungswerth der Lösungen beider vorher gleichfalls durch Jodkalium und unterschwefligsaures Natron.

Man löst von Kaliumbromid und Kaliumbromat $^1/_{20}$, bezüglich $^1/_{100}$ Aeq. zum Liter. Das Abwägen beider kann auf einer gewöhnlichen Waage bewirkt werden. Je 50 *ccm* der Lösungen mischt man, versetzt mit Schwefelsäure, giebt Jodkalium zu, misst das ausgeschiedene Jod mit $Na_2S_2O_4$ $^2/_{10000}$ und notirt die verbrauchte Menge.

Zu anderen je 50 *ccm* der Bromid- und Bromatlösung giebt man nach dem Schwefelsäurezusatz Carbolsäurelösung (etwa

40 *ccm* der nach der Pharmakopöe dargestellten), schüttelt um, lässt unter zeitweiligem Umschütteln kurze Zeit stehen, giebt Jodkalium zu und misst wieder mit unterschwefligsaurem Natron zurück. Was an unterschwefligsaurem Natron jetzt weniger verbraucht wurde, entspricht der vorhanden gewesenen Carbolsäure. 1 *ccm* unterschwefligsaures Natron entspricht $^1/_{10000}$ Aeq. Brom oder, da 6 Aeq. Br 1 Aeq. Phenol entsprechen, $^1/_{60000}$ Aeq. Phenol, also 1 *ccm* $Na_2S_2O_3 = 0{,}0015666\ C_6H_5OH$.

Diese Operationen wird man besser nicht in einem Schüttelcylinder, sondern in einem genügend grossen, mit Glasstöpsel zu verschliessenden Kolben vornehmen. Es lässt sich in einem solchen die Titration mit unterschwefligsaurem Natron leichter zu Ende führen, als in einem Cylinder.

Anhang.

Handelschemische und hygienische Analysen.

Soda.

Die Soda des Handels enthält neben dem Hauptbestandtheil, dem kohlensauren Natron, noch Feuchtigkeit, schwefelsaures und Chlornatrium, daneben zuweilen geringe Mengen von kieselsaurem und Aetznatron, Thonerde, Kalk. Gewöhnlich ist nur die Gesammtalkalität zur Bestimmung des Handelswerthes festzustellen.

Man titrirt wie S. 56—60 für reine und für rohe Pottasche angegeben worden ist. Es ist üblich, die (gewöhnlich schwach trübe) Lösung vor dem Titriren nicht zu filtriren, und so etwa vorhandene geringe Mengen von Natriumaluminat und kieselsaurem Natron mit zu titriren und als Soda mit zu berechnen. Statt in Procenten anzugeben, giebt man den Gehalt der Soda oft auch in Graden an, eine Soda von 90 pCt. ist 90grädig. Es ist auch üblich, bei Untersuchung von Seifenstein (durch etwas Mangan grün gefärbtes Aetznatron) auf kohlensaures Natron zu berechnen und die gefundene Menge, welche 100 sehr oft übersteigt, in Graden anzugeben. Soll in der Soda das Chlornatrium mit bestimmt werden, so giebt man zu der Lösung derselben diejenige Menge Säure — 0,1 *ccm*, welche als zur Sättigung nothwendig vorher ermittelt worden war. Man hat dann eine ganz schwach alkalische Lösung, die durch Silberlösung mit chromsaurem Kali als Indicator direct titrirt werden kann. Schwefelsäure, resp. schwefelsaures Natron wird am besten gewichtsanalytisch bestimmt, soll die Bestimmung doch maassanalytisch geschehen, so giebt man zu der sauren Lösung eine

gemessene Menge Normalchlorbariumlösung, erhitzt, filtrirt ab, wäscht aus, fällt im Filtrat den Baryt als kohlensauren Baryt, wäscht ihn aus und titrirt ihn mit Säure und berechnet aus der Differenz. Aetznatron wird gleichfalls wie unter Pottasche angegeben bestimmt.

Kochsalz.

Das Chlor wird in der filtrirten wässerigen Lösung durch Silber und chromsaures Kali titrirt, etwa vorhandene Schwefelsäure wie oben bestimmt. In den meisten Fällen ist aber bei der Handelsanalyse des Kochsalzes nur die (gewichtsanalytische) Bestimmung von Kalk und Magnesia nöthig.

Pottasche, Holzasche.

Die Bestimmung der Gesammtalkalität, der schwefelsauren und Chloralkalien wird in der filtrirten wässerigen Lösung bewirkt, wie bei Soda. Nicht selten ist auch eine Kalibestimmung nöthig, um etwaige Verfälschungen mit Natriumsalzen nachzuweisen, diese wird gewichtsanalytisch mit Kaliumplatinchlorid bewirkt.

Weinsäure, Weinstein.

Weinsäure wird in Wasser gelöst und direct mit Normalalkali titrirt. Das Aequivalent der (2basischen) Weinsäure, $C_4H_6O_6$, ist 75, 1 *ccm* KOH $^1/_{1000}$ entspricht also 0,075 Weinsäure.

In dem rohen wie in dem gereinigten Weinstein kann es sich entweder nur um die Bestimmung des sauren weinsauren Kalis oder neben diesem noch um die Bestimmung der Gesammtweinsäure handeln.

Zur Bestimmung des sauren weinsauren Kalis löst man den Weinstein in heissem Wasser und titrirt heiss mit Normallauge bis zur alkalischen Reaction. Es ist selbst bei Rohweinstein, der mit Wasser eine trübe, schwach roth gefärbte Lösung giebt, selten nöthig zu filtriren, da die Endreaction auch in der trüben Flüssigkeit gut zu erkennen ist. Ist die Flüssigkeit dagegen stark roth gefärbt, so muss die Endreaction durch Herausnehmen einer Probe und Betupfen von blauem Lackmuspapier ermittelt werden, denn der Farbstoff der Flüssigkeit geht mit der Sätti-

gung derselben allmälig von Roth in Grün über und verdeckt dann die Reaction.

Soll die Gesammtweinsäure ermittelt werden, so wird folgendermaassen verfahren:

Genau 3 *g* der fein gepulverten Substanz werden in einem kleinen Becherglase mit 30—40 *ccm* Wasser und 2—2,5 *g* kohlensaurem Kali versetzt und 10—20 Minuten lang unter öfterem Umrühren gekocht. Hierdurch wird das saure weinsteinsaure Kali, sowie auch die an Kalk gebundene Weinsteinsäure in neutrales weinsteinsaures Kali übergeführt. Das Ganze wird dann in einen Messcylinder oder einen 100 *ccm* fassenden Messkolben gebracht, abgekühlt, auf 100 *ccm* verdünnt, umgeschüttelt und nach einigem Stehen durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben filtrit. Hierauf dampft man 50 *ccm* des Filtrates auf ca. 10 *ccm* ein, versetzt zur Bildung von Weinstein mit 2 *ccm* Eisessig und fügt sodann etwa 100—120 *ccm* mindestens 95procentigen Alkohols zu. Um den Weinstein vollständig abzuscheiden, rührt man einige Zeit lang stark um und filtrirt nach kurzem Stehen ab. Der Rückstand wird mit 95procentigem Alkohol ausgewaschen, bis die ablaufende Waschflüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser keine saure Reaction mehr zeigt. Der noch feuchte Niederschlag wird sammt dem Filter in die Schale zurückgebracht und unter Umrühren mit Wasser bis zum Kochen erhitzt. Man titrirt nun diese Flüssigkeit mit Normalnatronlauge, wie bei einer gewöhnlichen Weinsteintitrirung. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter mit 10 multiplicirt ergiebt direct den Procentgehalt der angewandten Substanz an Weinsteinsäurehydrat, denn sie bezieht sich ja auf 1,5 *g* der ursprünglichen Substanz, also auf die $^1/_{100}$ Molekül Weinsteinsäurehydrat entsprechende Menge, welche in Form von Weinstein 10 *ccm* Normallauge verbrauchen würde.

Da der Weinstein ein saures Salz ist, so entspricht 1 Aeq. Lauge 2 Aeq. Weinsäure.



$$C_4H_5KO_6 + KOH = C_4H_4K_2O_6 + H_2O.$$

1 *ccm* Normallauge ist also = 0,188 Weinstein

1 „ „ „ „ = 0,150 Weinsäure,

Soll auch der Kalk im Weinstein mit bestimmt werden, so bringt man mit Hülfe von wenig Salzsäure vollständig in

Lösung, versetzt mit oxalsaurem Ammoniak oder Kali; so lange noch ein Niederschlag entsteht (die Salzsäure muss vollständig wieder gebunden werden), filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn gut aus, löst ihn dann wieder in Wasser mit Hülfe von verdünnter Schwefelsäure und titrirt mit übermangansaurem Kali, wie Seite 66 angegeben. Aus der Menge der gefundenen Oxalsäure kann der vorhanden gewesene weinsaure Kalk oder auch die an diesen gebundene Weinsäure direct berechnet werden. Der weinsaure Kalk ist als neutrales Salz im Weinstein vorhanden, es entspricht also auch 1 Aeq. Oxalsäure 1 Aeq. weinsaurem Kalk, resp. 1 Aeq. Weinsäure.

Kohlensaure und schwefelsaure alkalische Erden; Kesselstein.

Kohlensaure alkalische Erden können, indem man sie mit Hülfe einer gemessenen Menge Normalsalzsäure in Lösung bringt, erhitzt und den Rest zurücktitrirt, bestimmt werden. Kieselsaure Salze (in Kalkstein, Dolomit etc. vorhanden) dürfen nicht gegenwärtig sein, da sie durch Salzsäure gleichfalls zersetzt werden, bei Anwesenheit derselben muss deshalb eine andere Methode gewählt werden.

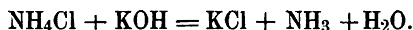
Schwefelsaure alkalische Erden werden mit einer bekannten überschüssigen Menge kohlensauren Natrons gekocht, dann wird filtrirt, ausgewaschen und im Filtrat der Rest des kohlensauren Natrons bestimmt. Zur Controle können die auf dem Filter befindlichen kohlensauren Erden noch titrirt werden, wie oben angegeben.

In Kesselstein ist gewöhnlich nur auf Gyps Rücksicht zu nehmen, ist auch kohlensaurer Kalk vorhanden und zu bestimmen, so müssen zwei getrennte Portionen zu beiden Analysen verwendet werden.

Ammonsalze.

Das Ammoniak in den Ammonsalzen kann, wenn in denselben sonst keine durch Aetznatron oder Aetzkali fällbaren Substanzen vorhanden sind, dadurch bestimmt werden, dass man dieselben mit einer gemessenen Menge Normallauge bis zur völligen Vertreibung des Ammoniaks kocht, die nicht zersetzte

Aetzlauge zurückmisst und aus der verbrauchten die Menge des vorhandenen Ammonsalzes berechnet.



$$NH_4Cl + KOH = KCl + NH_3 + H_2O.$$

Man berechnet, wie überall in der Maassanalyse, durch das Aequivalentgewicht gleich direct die Menge der gesuchten Verbindung. 1 *ccm* Normallauge entspricht

0,0535 NH_4Cl
0,057 $(NH_4)_2SO_4$ etc.

Ammonsalze, welche Eisen, Thonerde etc. enthalten, können so nicht analysirt werden; da die Aetzalkalien Eisen bezw. Thonerde fällen und dadurch gleichfalls neutralisirt werden, würde man auf diese Weise zu viel finden. In solchem Falle treibt man das entweichende Ammoniak in eine gemessene Menge Normalsäure und titrirt diese dann mit Lauge zurück. Der hierzu erforderliche Apparat ist einfach. Die Substanz wird in einen Kolben mittler Grösse gebracht, mit nicht mehr als nöthig Wasser gelöst und auf den Kolben ein durchbohrter Kork, der eine zweimal rechtwinklich gebogene Glasröhre trägt, gesetzt. Das abgewandte Ende dieser Glasröhre mündet in einen doppelt durchbohrten Kork, der auf einer Glasflasche sitzt, welche die Normalsäure enthält. Die Glasröhre ragt nur wenig aus dem unteren Ende des Korkes hervor. Durch die andere Oeffnung dieses Korkes geht eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre bis auf den Boden der Flasche, das andere Ende derselben geht ebenfalls durch einen doppelt durchbohrten Kork bis auf den Boden einer Flasche, gleich gross wie die, welche die Säure enthält: Ist der Schluss überall dicht befunden, so werden in die Flasche, welche das Ammonsalz enthält, einige Stückchen Kalihydrat gebracht und schwach erwärmt. Sehr bald beginnt eine lebhafte Ammoniakentwickelung, wird dieselbe schwächer, so erwärmt man stärker. Nachdem der grösste Theil des Wassers überdestillirt, lässt man bei geschlossenem Apparat erkalten, giebt dann noch etwas Wasser zu und destillirt wieder den grössten Theil desselben über. Man kann dann sicher sein, dass alles Ammoniak in die Vorlage übergegangen ist. Gegen das Ende der Operation schäumt die Flüssigkeit leicht, es ist dann besondere Aufmerksamkeit nöthig. Die vor-

gelegten Flaschen müssen von solcher Grösse sein, dass jede einzelne bequem die Gesammtmenge der überdestillirten Flüssigkeit fassen kann.

Chlorkalk.

Die Analyse des Chlorkalks ist Seite 75 bei der Analyse der officinellen Verbindungen ausführlich beschrieben, genau ebenso analysirt man die Handelswaare. Gewöhnlich drückt man nun bei Angabe der Analysenresultate die Stärke des Chlorkalkes in Graden aus, welche gleich sind den Procenten an wirksamem Chlor, in Frankreich (und auch in einigen deutschen Fabriken) dagegen bedeuten die Grade die Anzahl Liter Chlorgas von 0° und 760 *mm* Barometerstand, welche aus einem Kilogramm des zu prüfenden Chlorkalkes frei gemacht werden können. Folgende Tabelle giebt die chlorimetrischen Grade für Frankreich und für Deutschland (und England) an:

Französisch.	Deutsch.
63	20,02
65	20,65
70	22,24
75	23,83
80	25,42
85	27,01
90	28,60
100	31,80
105	33,36
110	34,95
115	36,54
120	38,13
125	39,72
126	40,04

Die Procente berechnet man aus den französischen Graden durch Multiplication der letzteren mit 0,318 (1 Liter Chlorgas = 35,5 Krithen wiegt 3,18 *g*).

Braunstein.

Zur Untersuchung des Braunsteins können eine ganze Anzahl maassanalytischer Methoden benutzt werden. Man kann

denselben mit Salzsäure erwärmen, das entwickelte Chlor in Jodkaliumlösung leiten und das frei gewordene Jod mit unterschwefligsaurem Natron messen.

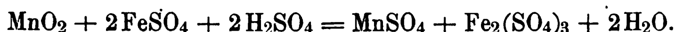


$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$



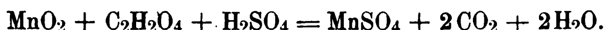
$$Cl_2 + 2KJ = 2KCl + J_2.$$

Oder man kann den Braunstein durch überschüssiges Ferrosulfat reduciren und die nicht zersetzte Menge des letzteren mit übermangansaurem Kali messen.



$$MnO_2 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O.$$

Oder man reducirt den Braunstein mit überschüssiger Oxalsäure und misst die Restmenge der letzteren ebenfalls mit übermangansaurem Kali.



$$MnO_2 + C_2H_2O_4 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2CO_2 + 2H_2O.$$

Die erst angeführte Methode, bei welcher der Braunstein auf eine Weise zersetzt wird, die derjenigen seiner technischen Verwendung gleich ist, ist die üblichere und zweckmässigere:

Ein kleines Kölbchen von 50—60 *ccm* Inhalt wird mit einem gut paraffinirten durchbohrten Korke verschlossen, durch den eine Glasröhre geht, die stumpfwinklig gebogen und an ihrem unteren Ende in eine Spitze ausgezogen ist. Diese Röhre muss bis auf den Boden eines etwa 30—32 *cm* langen und 2,5—3 *cm* weiten Reagircylinder reichen. In diesen Reagircylinder bringt man 3 *g* Jodkalium gelöst in 50 *ccm* Wasser, stellt denselben, behufs der Abkühlung in kaltes Wasser, giebt sodann etwa 0,5 *g* Braunstein (abgewogen, nachdem er bei 100° C. gut getrocknet worden) in die Kochflasche, giesst reichlich concentrirte Salzsäure auf denselben, passt den Kork fest ein und erwärmt. In kurzer Zeit beginnt die Chlorentwickelung und in der Vorlage wird Jod ausgeschieden. Man muss das Erwärmen vorsichtig steigern, da, wenn die Chlorentwickelung zu heftig wird, man doch nicht gut die Flamme entfernen kann, des Zurücksteigens der Vorlageflüssigkeit halber. Sobald man zu bemerken glaubt, dass kein Jod mehr ausgeschieden wird, hebt man die Röhre aus der Vorlageflüssigkeit, bringt sie in ein anderes bereit gehaltenes Reagensglas mit weniger Jodkaliumlösung und setzt die Destillation noch kurze Zeit fort, man beobachtet dann leicht und scharf ob noch Chlorentwickelung statt hat. Dann titrirt

man die vereinigte Flüssigkeit mit unterschwefligsaurem Natron. Da 2 Aeq. Cl. einem 1 Aeq. MnO_2 entsprechen, wie aus der oben angegebenen Formel ersichtlich, so entsprechen auch 2 Aeq. J demselben. 1 *ccm* $Na_2S_2O_4$ $^2/_{10000}$ entspricht also 0,00435 MnO_2.

Das Zurücksteigen der Flüssigkeit tritt übrigens bei obiger Destillation nicht so leicht ein, als es nach der Beschreibung wohl den Anschein hat, schon das Ausziehen der Röhre in eine Spitze verhindert ein rasches Zurücksteigen. Zweckmässig ist es auch noch die Röhre an ihrem oberen Ende in eine Kugel auszublasen.

Wird der Braunstein mit Eisenvitriol zersetzt, so wird diese Zersetzung in einem Apparate vorgenommen, wie solche Seite 63 und 64 beschrieben sind, da natürlich eine Oxydation des Eisens durch anderen Sauerstoff als den des Mangansuperoxyds ausgeschlossen sein muss.

Wasserstoffsuperoxyd.

5 *ccm* der Superoxyd-Lösung mit 15 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) versetzt werden mit Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Röthung titrirt (die Röthung hält sich auch hier nur einige Minuten). Der Process ist folgender



$$5 H_2O_2 + 2 KMnO_4 + 3 H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2 MnSO_4 + 8 H_2O + 5 O_2.$$

Ein Aequivalent Wasserstoffsuperoxyd vermag also die gleiche Menge Kaliumpermanganat zu reduciren wie ein Molekül Eisen als Oxydulverbindung. Das Aequivalent des Wasserstoffsuperoxyds ist 8,5, das des Eisens 28. Eine Lösung des Kaliumpermanganats, welche 28 Theilen Eisen entspricht, entspricht also 8,5 Theilen Wasserstoffsuperoxyd und hiernach ist die Berechnung anzustellen.

Wasserstoffsuperoxyd wird übrigens auch oft nach Volumprocenten verkauft. 3 Gewichtsprocente, wie man sie nach obiger Berechnung findet, entsprechen 10 Volumprocenten.

Bestimmung freier Kohlensäure.

Sind grössere Mengen freier Kohlensäure in Flüssigkeiten (wie in Bier und künstlichen Mineralwässern) zu bestimmen, so treibt man die Kohlensäure durch Erwärmen in eine Vorlage, welche eine ammoniakalische Chlorcalciumlösung enthält. Hier

wird dieselbe absorbirt und als kohlensaurer Kalk gefällt, dieser wird abfiltrirt, ausgewaschen und mit Normalsäure titrirt. Man stellt am besten den Apparat so zusammen, wie den, welcher zum Auffangen des durch Aetzalkalien freigemachten Ammoniaks dient. In manche Flüssigkeiten wird man auch die ammoniakalische Chlorcalciumlösung direkt eingeben können.

Kleinere Mengen freier Kohlensäure leitet man in eine Bariumhydroxydlösung von bekanntem Gehalt, es bildet sich Bariumcarbonat; das nicht zur Umsetzung verbrauchte Bariumhydroxyd titrirt man mit Oxalsäure zurück, es muss dies als Tüpfelanalyse mit Hülfe von empfindlichem Curcumapapier geschehen. So lange noch Bariumhydroxyd in der Flüssigkeit ist, bringt ein herausgenommener Tropfen der Flüssigkeit auf Curcumapapier einen braunen Fleck hervor, dieser wird mit dem Hinzufügen der Oxyalsäure allmälig schwächer, bis endlich, bei vollständiger Sättigung, die Flüssigkeit auf Curcumapapier gar nicht mehr reagirt. Die Titration muss rasch geschehen, da Bariumhydroxyd an der Luft begierig Kohlensäure anzieht.

Selbstverständlich kann man auch gebundene Kohlensäure nach einer dieser Methoden bestimmen, wenn man dieselbe mit einer stärkeren Säure austreibt.

Das Aequivalent der Kohlensäure ist 22, ein Cubikcentimeter Normalsäure der zur Zersetzung des kohlensauren Kalkes verbraucht wird, entspricht demnach 0,022 *g* CO_2. Entsprechend ist auch die Rechnung beim Auffangen in Bariumhydroxyd, dieses ist gewöhnlich, weil es nicht mit unveränderlichem Titer haltbar ist, empirisch eingestellt.

Zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft nimmt man gewöhnlich — nach Pettenkofer — eine Oxalsäurelösung, welche 2,864 *g* reine Oxalsäure zum Liter gelöst enthält. 1 *ccm* dieser Lösung entspricht 0,001 *g* CO_2. Die Bariumhydroxydlösung enthält 6 bis 8 *g* krystallisirtes $Ba(OH)_2 + 8\,H_2O$ im Titer. Dieselbe wird in Flaschen, wie eine in Fig. 29 abgebildet ist, aufbewahrt.

Um mit Hülfe dieser Lösungen die Kohlensäure in der Luft zu bestimmen, verfährt man folgendermaassen:

Völlig trockene Flaschen, deren Inhalt genau bekannt ist, werden geöffnet dahin gestellt, wo die Kohlensäure in der Luft

bestimmt werden soll und nachdem die Flaschen die Temperatur ihrer Umgebung angenommen haben, wird vermittelst eines Handblasebalges Luft in dieselben gepumpt, wobei man vermeidet den Kopf direkt über die Flaschen zu halten. Dann werden, je nach der Grösse der Flaschen 50 bis 100 *ccm* Barytwasser in jede eingeschüttet, die Flaschen sofort mit sehr gut schliessenden Korken, am besten Gummipfropfen verschlossen und kräftig umgeschüttelt. In kurzer Zeit wird das in den Flaschen befindliche Barytwasser alle Kohlensäure absorbirt haben. Man stellt kurze Zeit bei Seite, um das Barytwasser in den Flaschen zusammenlaufen zu lassen. Bei Entnahme der Luft hatte man bereits Barometerstand und Temperatur notirt, jetzt titrirt man 25 *ccm* des Barytwassers, welches zur Beschickung der Flaschen benutzt worden mit der Oxalsäure und notirt den Titer. Sodann entleert man in kleine Kölbchen den Inhalt der Flaschen, lässt den kohlensauren Baryt absitzen, entnimmt 25 *ccm* der Lösung und titrirt. Was jetzt an Oxalsäure weniger verbraucht wird, entspricht, mit 2 oder 4 multiplicirt — je nachdem 50 oder 100 *ccm* Barytwasser in eine Flasche gegeben worden war — der Menge Kohlensäure, welche die in der betreffenden Flasche befindliche Luftmenge enthielt.

1 *g* Kohlensäure bei 0° und 760 *mm* Barometerstand ist gleich 508,48 *ccm* Kohlensäure, 1 *mg* demnach = 0,508 *ccm*. Es ist deshalb noch nöthig die bei dem Versuche herrschende Temperatur und den Barometerstand auf 0° und 760 *mm* zu reduciren. Es geschieht dies nach der Formel

$$V_1 = \frac{VB}{760} (1 + 003665\, t).$$

Wobei V_1 das gesuchte reducirte Luftvolumen, V das zum Versuch verwandte Luftvolumen, B den Barometerstand und t die Temperatur bedeutet.

Ein Beispiel möge erläutern.

Eine Flasche fasst 8100 *ccm* sie wird mit 100 *ccm* Barytwasser beschickt von dem 25 *ccm* durch 20 *ccm* Oxalsäure gesättigt wurden. Von dem in der Flasche befindlich gewesenen Barytwasser gebrauchen 25 *ccm* noch 18 *ccm* Oxalsäurelösung. Die Temperatur betrug 20° C., der Barometerstand 750 *mm*.

Nach Abzug des Volumens des Barytwassers bleiben 8000 *ccm* für Luft

$$760 : 750 = 8000 : x.$$
$$x \text{ ist} = 7894{,}7 \ ccm$$

nun ist noch die Temperatur zu berücksichtigen. Für 1° C. dehnt sich die Luft um $^1/_{273}$ aus, der Ausdehnungscoefficient ist also 0,003665, für 20° demnach 0,07330 = 7894,7 × 0,0733 = 578,68. Ein Volum von 7894,7 *ccm* bei 20° C. ist also reducirt auf 0° C. = 7894,7 — 578,7 = 7316,0 *ccm*. Es wurden oben 2 *ccm* Oxalsäure weniger verbraucht, da 1 *ccm* = 0,001 *g* CO_2 ist, so ergiebt sich demnach für 7316,0 *ccm* Luft 0,008 *g* CO_2 oder für 10000 *ccm* Luft 10,92 *mg* CO_2 oder in Cubikcentimetern ausgedrückt, da 1 *mg* CO_2 bei 760 *mm* Barometerstand und 0° C. = 0,508 *ccm* CO_2 ist, = 5,52 *ccm* CO_2.

10000 *ccm* Luft von 760 *mm* Barometerstand und 0° C. enthalten 5,52 *ccm* CO_2.

Verbandstoffe.

Von den Verbandstoffen, deren Gehalt durch Titriren ermittelt werden kann, dürften Salicylsäure- und Carbolsäure-Verbandmaterialien die hauptsächlichsten sein. Man extrahirt dieselben mit Wasser und titrirt die Salicylsäure mit Normalalkali, die Carbolsäure mit Brom durch Tüpfelanalyse oder, besser, mit Jodkalium und unterschwefligsauren Natron als Restmethode.

Einige Vorsichtsmaassregeln sind bei der Probenahme zu beachten. Man muss ein ziemlich grosses Stück des Musters zum Versuche verwenden, man darf dasselbe nicht nur von der äusseren oder nicht nur von der inneren Seite der Watte entnehmen, sondern von allen Theilen derselben. Am Besten schneidet man gleich von der viereckig zusammengelegten Tafel, wie man dieselbe der Hülle entnimmt, ohne dieselbe auszubreiten, querdurch ab. Man ist dann sicher, eine richtige Durchschnittsprobe zu erhalten. Zum Durchschneiden muss man eine recht scharfe Scheere wählen, damit man nicht lange zu zerren braucht und durch Verstäuben Verlust erleidet.

Das Extrahiren der Salicylsäure geschieht mit heissem Wasser. War die Salicylsäure mittelst Harzlösung oder der-

gleichen fixirt, muss man filtriren, die Watte auspressen und nachwaschen*), war dies jedoch nicht der Fall und der Verbandstoff nur durch Imprägniren mit alkoholischer Salicylsäurelösung bereitet, so kann man gleich in dem Becherglase, in welchem sich noch der Verbandstoff befindet, titriren. Es geht dies ganz gut, selbst wenn die Watte schwach roth gefärbt ist.

1 *ccm* Normallauge entspricht 0,138 Salicylsäure.

Von den Carbolsäurematerialien mit geringerem Gehalt bringt man 10 *g*, von denen mit höherem Gehalt 5 *g* in einen Literkolben, fügt Wasserzu und erwärmt einige Zeit bis zu ca. 80°, dann lässt man erkalten, füllt zur Marke auf und filtrirt. Die Carbolsäure ist gewöhnlich durch Harz oder Paraffin fixirt, um aus denselben die Carbolsäure vollkommen in wässerige Lösung zu bekommen, muss man während des Erwärmens fleissig umschwenken. Nach dem Erkalten schwimmt das Harz etc. in der Flüssigkeit umher und bleibt beim Filtriren leicht zurück. Gewöhnlich berechnet man die gefundene Carbol- oder Salicylsäure auf das Gewicht des angewandten Verbandstoffes. Manche Aerzte verlangen aber Berechnung auf das zum Verbandstoff benützte Rohmaterial (Gaze, Jute u. dergl.); es complicirt dies die Untersuchung sehr. Man ist dann genöthigt die Stoffe, mit welchen das Antisepticum fixirt war, Glycerin, Harz, Paraffin, gesondert zu bestimmen und vom Gewicht des angewandten Verbandstoffs abzuziehen, oder man extrahirt dieselben und wiegt den rückbleibenden Rohstoff nach dem Trocknen.

Phosphorsäurebestimmung.

Die Bestimmung der Phosphorsäure erfolgt entweder gewichtsanalytisch durch Molybdän oder maasanalytisch durch Uran. Die erstere Methode lässt sich überall anwenden, gleichgültig an welche Base die Phosphorsäure gebunden ist, die Titrirmethode kann nur angewandt werden gegen Phosphorsäure, die an Alkalien, Magnesia oder Kalk gebunden ist und die sich in

---

*) Grössere Quantitäten extrahiren, zum Liter auffüllen und Titriren hiervon abgemessener Quantitäten, wie bei Carbolsäure, ist nicht gut thunlich, weil die Salicylsäure in kaltem Wasser zu schwer löslich ist.

einer Lösung befindet, welche keine andere freie Säure als Essigsäure enthält.

Das Uran wird als essigsaures oder salpetersaures Salz angewandt, man lässt eine Lösung desselben so lange zu der heissen Lösung des phosphorsauren Salzes fliessen, bis ein herausgenommener Tropfen des Gemisches in einer Blutlaugensalzlösung eine rothbraune Färbung hervorbringt. Da diese rothbraune Färbung wohl durch essigsaures, nicht aber durch phosporsaures Uranoxyd, welches unlöslich ist, bewirkt wird, so kann dieselbe nicht eher auftreten als bis alle Phosphorsäure ausgefällt ist und lösliches Uransalz sich in der Flüssigkeit befindet.

Zur Herstellung der Uranlösung löst man 35 bis 40 *g* Uranacetat mit Hülfe von etwas Essigsäure in Wasser, füllt zum Liter auf und stellt einige Tage bei Seite (um basisches Salz abscheiden zu lassen) oder man wählt Urannitrat, löst davon ebenso viel und macht die Lösung desselben, welche gewöhnlich etwas freie Salpetersäure enthält, durch essigsaures Ammon essigsauer.

Ferner löst man 14,72 *g* Natriumammoniumphosphat ($NH_4NaHPO_4 + 4H_2O$) zum Liter. Jeder *ccm* dieser Lösung entspricht 0.005 P_2O_5. Endlich löst man noch 100 *g* Ammoniumacetat und 100 *g* officineller Essigsäure in Wasser zum Liter. Sodann stellt man die Uranlösung auf die Lösung des Phosphorsalzes, welche als Ursubstanz dient, ein.

Man pipettirt 25 oder, da es sich um die Einstellung einer Titerflüssigkeit handelt, noch besser 50 *ccm* Phosphorsalzlösung in ein Becherglas, setzt 100 *ccm* der Lösung des essigsauren Ammons hinzu und erwärmt. Ist die Flüssigkeit heiss, so lässt man aus einer Bürette die Uranlösung zufliessen, nach jedem Zusatze noch kurze Zeit erwärmend und dann einen Tropfen der Gesammtflüssigkeit herausnehmend, den man auf einer Porzellanplatte mit einer frisch bereiteten schwachen (concentrirte und längere Zeit gestandene Ferrocyankaliumlösungen lassen die braune Färbung nicht so schön erkennen) Lösung von gelbem Blutlaugensalz zusammenbringt.

Hiermit fährt man fort, bis bei einem neuen Zusatze in der Blutlaugensalzlösung eine rothbraune Färbung auftritt. Man

thut gut nicht die erste leise Färbung als Endreaction anzunehmen, da diese, wenn man mit gefärbten Flüssigkeiten zu arbeiten hat, schwierig zu erkennen ist, sondern man titrirt bis zu einem kräftigen Rothbraun.

Nachdem man sich durch entsprechende Controlbestimmungen von der Richtigkeit der Analyse überzeugt hat, verdünnt man die Uranlösung so, dass 1 *ccm* derselben genau 1 *ccm* Phosphorsalzlösung, also 0,005 P_2O_5 entspricht.

Man kann auch umgekehrt titriren, indem man die Uranlösung erhitzt und die Phosphatlösung bis zum Verschwinden der Färbung mit Ferrocyankalium zusetzt.

Mit der eingestellten Uranlösung kann man nun Bestimmungen der Phosphorsäure* in Wein, Bier, Harn (wie in den betreffenden Abschnitten angegeben) ausführen, zur Analyse von Düngemitteln ist dieselbe aber nicht ohne Weiteres zu benützen, sondern man muss sich hierbei an die vereinbarten und im nächsten Abschnitt angegebenen Modificationen der Methode halten. Die Genauigkeit der Methode wird nämlich durch sehr viele Einflüsse beeinträchtigt. Durch das Vorhandensein von organischen Substanzen überhaupt, durch die grössere oder geringere Concentration der Lösungen, durch die leichte Fällbarkeit des phosphorsauren Kalks aus essigsaurer Lösung und Aehnliches mehr. Ich möchte auch noch besonders hervorheben, dass die Nüance der Endreaction nicht so leicht zu merken ist und dass man deshalb, hat man einige Zeit nicht nach der Methode gearbeitet, sehr gut thut, durch eine Urprüfung sich dieselbe erst wieder einzuprägen. Es ist eine Controle auch deshalb empfehlenswerth, weil die Uranlösung nicht unbegrenzt haltbar ist, sondern nach und nach sich zersetzt und schwächer wird. Die Methode liefert überhaupt nur dann gute Resultate, wenn mit Uranlösung genau unter denselben Bedingungen titrirt wird, unter denen dieselbe eingestellt ist, deshalb besteht für die Düngemittelanalyse die Bestimmung, dass die Uranlösung gegen phosphorsauren Kalk eingestellt

*) Selbstverständlich nur der dreibasischen Phosphorsäure, Meta- und Phosphorsäure müssten erst in 3 basische Säure übergeführt werden.

werden soll. Muss unter anderen Bedingungen gearbeitet werden als die bei der Urprüfung vorhandenen waren, so giebt die Uranmethode nicht mehr als annähernde Resultate.

Phosphorsäurebestimmung in Düngemitteln.

Da eine solche wohl nicht gerade selten in Apotheken verlangt wird, gebe ich die Vereinbarungen, welche zur Zeit für diese Analyse gelten, ausführlich und auch in den Punkten wieder, welche sich nicht nur auf das Titriren, sondern auch auf Vorbereitung der Proben, Extractions- und Gewichtsmethode beziehen, da nur hierdurch die für die maassanalytischen Bestimmungen geltenden Pnnkte verständlich werden.

A. Vorbereitung der Proben im Laboratorium.

Trockene Proben von künstlichen Düngemitteln dürfen, namentlich, wenn dieselben aus verschiedenen Materialien hergestellt sind (z. B. ammoniakalische Superphosphate), behufs besserer Zerkleinerung gesiebt werden, falls es ihrer groben Beschaffenheit wegen wünschenswerth erscheint; jedoch muss alsdann der gesammte auf dem Sieb verbliebene gröbere Antheil so fein zerkleinert werden, dass er durch die Maschen des Siebes fällt und mit dem zuerst abgesiebten Antheil gleichmässig gemischt werden kann.

Bei feuchteren Düngemitteln, wo letzteres nicht erreicht werden kann, ist das Sieben unstatthaft; es hat sich hier die Vorbereitung auf eine sorgfältige Durchmischung in der Reibeschale zu beschränken.

Bei Ankunft der Proben ist das Gewicht derselben zu bestimmen und die ganze Menge der Probe — nicht nur ein Theil, wie jetzt vielfach üblich, vorzubereiten und aufzubewahren.

Die Aufbewahrung der Restproben soll in Gläsern mit dichtschliessenden Stöpseln, womöglich in einem kühlen Raum geschehen.

Bei Uebersendung von Restproben ist entweder die ganze Menge der letzteren dem controlirenden Chemiker zu übermitteln, oder es hat vor der Theilung der Probe eine sorgfältige Durchmischung in einer grossen Reibeschale zu geschehen.

Das Trocknen der Rohphosphate geschieht bei 100°, das der Knochenkohle bei 130°. Enthalten erstere kohlensaures Ammoniak, so muss dasselbe dabei bestimmt werden.

Es ist dahin zu wirken, dass den untersuchenden Chemikern nur sorgfältig entnommene Durchschnittsmuster von wenigstens 500 *g* Gewicht, nicht aber so kleine Proben, wie dieses jetzt vielfach geschieht, übersendet werden. Diese Proben sind in gut verschlossene Gefässe zu verpacken.

B. Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure der Superphosphate.

I. Extractions-Verfahren.

Zwanzig Gramm des betreffenden Superphosphats werden in einer Reibeschale mit Wasser wiederholt angeschlämmt und (ohne starkes Drücken) mit dem Pistill vertheilt in eine Literflasche gespült.

Nach Beendigung dieser Operation wird sofort bis zur Marke aufgefüllt.

Gewöhnliche Superphosphate, ohne einen erheblichen Gehalt von zurückgegangener Phosphorsäure, werden zwei Stunden unter häufigem Umschütteln digerirt und sodann abfiltrirt.

Ebenso Doppelsuperphosphate und Lahnphosphoritsuperphosphate.

Das Volumen des ungelöst gebliebenen Rückstandes bleibt bei der späteren Berechnung unberücksichtigt.

Bei Superphosphaten, deren Phosphorsäure-Gehalt nicht erheblich mehr als 20 pCt. beträgt, werden 200 *ccm* Filtrat mit 50 *ccm* essigsaurem Ammonium (100 *g* essigsaures Ammonium und 100 *ccm* Acetum conc. auf ein Liter). behufs Abscheidung des phosphorsauren Eisens und der phosphorsauren Thonerde versetzt. Der klar abgesetzte Niederschlag wird abfiltrirt, dreimal mit heissem Wasser ausgewaschen, geglüht, gewogen und zur Hälfte als aus Phosphorsäure bestehend berechnet.

Bei Superphospaten von erheblich mehr als 20 pCt. löslicher Phosphorsäure werden 100 *ccm* Filtrat nach dem Verdünnen mit 100 *ccm* destillirtem Wasser mit 50 *ccm* essigsaurem Ammon versetzt und es wird alsdann wie oben verfahren.

II. Ausführung der maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure.

Die maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure ist in allen Superphosphaten zulässig, welche nicht mehr als 1 pCt. Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd oder Thonerde enthalten.

Zur Titration wird eine aus salpetersaurem Uran bereitete Lösung verwendet. Zur Herstellung der Normalconcentration (1 *ccm* Uran = 0,005 P_2O_5) löst man 1000 *g* salpetersaures Uran in 28200 *ccm* Wasser und versetzt zur Abstumpfung der meistens vorhandenen kleinen Mengen von freier Salpetersäure mit 100 *g* essigsaurem Ammon.

Die Titerstellung dieser Lösung erfolgt entweder gegen eine wie oben angegeben bereitete Lösung eines circa 16 pCt. lösliche Phosphorsäure enthaltenden vollkommen eisenfreien Superphosphats oder gegen eine Lösung von 7,5 *g* Tricalciumphosphat in einer entsprechenden Menge Schwefelsäure. Bei der Titerstellung der Uranlösung sind dieselben Mischungsverhältnisse der Phosphorsäurelösung mit essigsaurem Ammon einzuhalten wie bei der Untersuchung der Superphosphate. In jedem Falle wird der Phosphorsäuregehalt der Titerflüssigkeit nach der Molybdänmethode festgestellt.

Zur Ausführung der Titration werden 50 *ccm* der vom phosphorsauren Eisenniederschlage abfiltrirten, durch das Waschwasser des letzteren nicht verdünnten Lösung des zu untersuchenden Superphosphats (darin 40 *ccm* ursprüngliche Lösung und 10 *ccm* essigsaure Ammonlösung) verwendet. Die Endreaction wird nach jedesmaligem Erhitzen im kochenden Wasserbade auf einer weissen Porzellanplatte entweder durch fein geriebenes Blutlaugensalz oder eine täglich frisch zu bereitende Lösung desselben festgestellt.

III. Ausführung der gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode.

25 resp. 50 *ccm* kieselsäurefreier Phosphatlösung, in welcher 0,1 bis 0,2 *g* P_2O_5 enthalten seien, werden in ein Becherglas

gebracht und mit so viel concentrirter Ammonnitratlösung und so viel Molybdänlösung versetzt, dass die Gesammtflüssigkeit 15 pCt. Ammonnitrat enthalte und auf 0,1 *g* P_2O_2 nicht unter 50 *ccm* Molybdänlösung vorhanden seien*). Der Inhalt des Becherglases wird im Wasserbade auf circa 80 bis 90° C. erhitzt, etwa eine Stunde zur Seite gestellt, dann filtrirt und der Niederschlag mit verdünnter Ammonnitratlösung ausgewaschen.**) Das Becherglas wird jetzt unter den Trichter gestellt, das Filter mit einem Platindraht durchstochen, der Niederschlag mit $2^1/_2$ pCt. Ammoniakflüssigkeit unter reichlichem Nachwaschen des Filterpapiers in das Becherglas gespült, durch Umrühren mit dem Glasstabe gelöst und eventuell noch so viel $2^1/_2$procentige Ammoniakflüssigkeit zugefügt, dass das Flüssigkeitsvolum circa 75 *ccm* beträgt. Auf 0,1 *g* P_2O_5 werden jetzt 10 *ccm* Magnesiamixtur unter beständigem Umrühren eingetröpfelt***) und das Becherglas, mit einer Glasplatte bedeckt, zwei Stunden zur Seite gestellt. Darauf wird der Niederschlag abfiltrirt, mit $2^1/_2$procentigem Ammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen und getrocknet. Den Niederschlag bringt man alsdann in einen Platintiegel, wirft auch das zusammengeknäulte Filter mit hinein, erhitzt bei bedecktem Tiegel bis das Filter verkohlt ist, glüht 10 Minuten den schiefgelegten Tiegel im Bunsen'schen Brenner, darauf noch 5 Minuten im Gebläse, lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

---

*) Bei Gegenwart von 15 pCt. Ammonnitrat genügt etwa die Hälfte der sonst nothwendigen Molybdänlösung zum Ausfällen und fällt der Molybdänniederschlag unter den oben angegebenen Verhältnissen schneller und mit vollkommener Genauigkeit aus.

**) Das Auswaschen des Molybdänniederschlages mit angesäuerter Ammonnitratlösung giebt vollkommen genaue Resultate. Nach genauen Versuchen lösen 100 *ccm* Molybdänlösung ebenso wie 100 *ccm* Ammonnitratlösung weniger als 0,1 *mg* P_2O_5 aus dem Molybdänniederschlag auf.

***) Ein allmähliges Zufügen der Magnesiamixtur ist unter allen Umständen gerathen, auch dann, wenn man (wie es noch fast allgemein, aber nicht empfehlenswerther Weise geschieht) die ammoniakalische Lösung des Molybdänniederschlages zuvor durch Salzsäurezusatz annähernd neutralisirt.

Concentration der Lösungen.

1. Molybdänlösung, 150 *g* molybdänsaures Ammon mit Wasser zu 1 *l* Flüssigkeit gelöst und in 1 *l* Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gegossen.

2. Concentrirte Ammonnitratlösung, 750 *g* Ammonnitrat mit Wasser zu 1 *l* Flüssigkeit gelöst.

3. Verdünnte Ammonnitratlösung zum Auswaschen, 150 *g* Ammonnitrat und 10 *ccm* Salpetersäure mit Wasser zu 1 *l* Flüssigkeit gelöst.

4. Magnesiamixtur, 55 *g* krystallisirtes Chlormagnesium und 70 *g* Chlorammonium in 1 *l* $2^1/_2$procentigen Ammoniakflüssigkeit gelöst.

C. Die Bestimmung der unlöslichen resp. Gesammtphosphorsäure.

1. Die Bestimmung der Phosphorsäure im Knochenmehl, 2. desgl. im Fischguano und Fleischguano, 3. desgl. in Rohphosphaten, 4. desgl. der Gesammtphosphorsäure in Superphosphaten soll erfolgen, nachdem die genannten Substanzen mit chlorsaurem Kali und Salzsäure oder Salpetersäure oxydirt worden sind, entweder maass- oder gewichtsanalytisch, je nachdem, den angeführten Vereinbarungen nach, die eine oder andere Methode indicirt ist. Soll titrirt werden, so ist zur Oxydation neben dem chlorsauren Kali Salzsäure anzuwenden, bei der Gewichtsmethode ist dagegen Salpetersäure vorzuziehen.

Zuckerbestimmung.

Da Zuckerbestimmungen in den Apotheken ziemlich häufig vorkommen, so sei die Ausführung derselben hier etwas ausführlicher beschrieben.

Von den bekannteren Zuckerarten reduciren Traubenzucker, Invertzucker und Milchzucker direkt die alkalische Kupferlösung, welche gewöhnlich zur Bestimmung benutzt wird, Rohrzucker thut dies nicht, er kann aber leicht in Invertzucker umgewandelt werden. Auch Dextrin und Stärke können durch Kochen mit Säure in eine reducirende Zuckerart, in Traubenzucker, umgewandelt und dadurch bestimmt werden. Diese Umwandlung geht jedoch bei

weitem nicht so rasch vor sich, als die des Rohrzuckers, es muss in Druckfläschchen, wie sie bei der Einwirkung der Eisenoxydsalze auf Jodkalium nothwendig sind, erhitzt werden.

Bereitung der alkalischen Kupferlösung.

34,639 *g* Cuprum sulfuricum purissimum werden in einem Becherglase oder Kolben in ca. 200 *ccm* destillirtem Wasser unter Erwärmen gelöst; ebenso werden 173 *g* Seignettesalz in 500 bis 600 *ccm* Natronlauge von 1,12 spec. Gew. (10procentig) in einem Literkolben gelöst. In letztere Lösung bringt man nach und nach unter Umschwenken die Kupfervitriollösung. Nachdem die Flüssigkeit bis zur Normaltemperatur abgekühlt ist, wird zum Liter aufgefüllt. War der Kupfervitriol eisenhaltig, was gar nicht selten der Fall ist, so schwimmen feine Flöckchen von Eisenhydroxyd in der Flüssigkeit.

Der Kupfervitriol muss hierbei ganz genau abgewogen werden, bei Seignettesalz und Natronlauge ist höchste Genauigkeit nicht erforderlich, immerhin aber ist es gut, wenn die Flüssigkeit stets eine ziemlich gleiche Concentration besitzt.

Da die alkalische Kupferlösung durch Luft und Licht leicht zersetzt wird, so füllt man dieselbe in kleine Flaschen, versiegelt dieselben und bewahrt sie an einem kühlen und dunklen Orte auf. Hat die Lösung längere Zeit gestanden, so muss sie jedenfalls vor ihrer Verwendung geprüft werden und zwar durch Erhitzen einer kleinen Probe im Reagensglase. Dieselbe muss hierbei vollkommen klar bleiben.

Für Diejenigen, welche wenig Zuckerbestimmungen auszuführen haben, ist es jedoch noch mehr zu empfehlen die Lösungen einzeln aufzubewahren; jede für sich aufbewahrt, sind dieselben dem Verderben kaum unterworfen. Man löst dann einerseits 69,278 *g* Kupfervitriol zum Liter, andererseits 340 *g* Seignettesalz und 100 *g* Natriumhydrat gleichfalls zum Liter. Beide Flüssigkeiten mischt man erst vor dem Gebrauche zusammen, wobei auf genaues Abmessen zu achten ist. Oder man stellt jedesmal nur 100 *ccm* der Gesammtlösung dar, indem man annähernd 50 *ccm* alkalische Seignettesalzlösung in ein 100 *ccm* Kölbchen bringt, dann genau 50 *ccm* Kupfervitriollösung zugiebt und dann mit der ersten Lösung bis zur Marke auffüllt. Wenn

nur je 10 oder 20 *ccm* und nicht in einem graduirten Gefäss zusammengemischt werden, entsteht, weil sich beim Vereinigen der Flüssigkeiten zuerst stets etwas weinsaures Kupfer abscheidet, das wieder in Lösung gebracht werden muss, leicht ein Fehler.

Diese Lösung reducirt nun, innnerhalb gewisser Grenzen, stets die gleiche Menge Zucker, sobald die Concentration der verwandten Lösungen annähernd die gleiche ist. *Soxhlet,* welcher zahlreiche Versuche angestellt hat, auf welche Weise durch diese Methode die genauesten Resultate zu erreichen sind, schlägt folgendes Verfahren zu ihrer Anwendung vor:

50 *ccm* der alkalischen Kupferlösung oder 25 *ccm* Kupfervitriol und 25 *ccm* alkalische Seignettesalzlösung gemischt, werden in einer tiefen Porzellanschale zum Kochen erhitzt und von der Zuckerlösung portionenweise so lange hinzugesetzt, bis die Flüssigkeit nach dem entsprechend langen Aufkochen nicht mehr blau erscheint. Durch diese Vorprobe stellt man den Zuckergehalt der Lösung annähernd — etwa auf 10 pCt. der Gesammtmenge — fest; man verdünnt nun die Zuckerlösung so weit, dass sie 1 pCt. Zucker enthält. Die wahre Concentration wird dann 0,9—1,1 sein, welche geringe Abweichung von der gewünschten Concentration auf das Resultat keinen Einfluss hat. Man erhitzt nun neuerdings 50 *ccm* Fehling'sche Lösung, ohne dieselbe mit Wasser zu verdünnen, mit einer dem vorhergehenden Versuche entsprechenden Menge der Zuckerlösung — wenn man mit Traubenzucker arbeitet, also mit etwa 23 *ccm* — so lange, als für die betreffende Zuckerart erforderlich (bei Trauben-, Invertzucker, Lactose 2, bei Maltose 4, Milchzucker 6 Minuten) und giesst nun die ganze Flüssigkeit durch ein entsprechend grosses Faltenfilter; ist das Filtrat grün oder gut erkennbar grünlich, so ist eine weitere Prüfung auf Kupfer selbstverständlich überflüssig, ist es gelb, so kann noch immer Kupfer in demselben gelöst sein; um dieses zu erkennen, säuert man, wenn ungefähr ein Drittel der Flüssigkeit abfiltrit ist, das Filtrat im Becherglase mit Essigsäure an und versetzt mit Blutlaugensalzlösung; dunkle Rothfärbung zeigt Anwesenheit grösserer Mengen, ein blasses Rosa nur Spuren von Kupfer an, verändert sich die Farbe nicht, so ist alles Kupfer ausgefällt. War Kupfer in Lösung, so nimmt man zu einem

neuen Versuch eine grössere Menge der Zuckerlösung, und zwar giebt die Intensität der Kupferreaction hierfür einen Anhaltspunkt. Erwies sich beim ersten Versuch das Filtrat von Kupfer frei, so nimmt man 1 *ccm* Zuckerlösung weniger, etc. etc.

In der Anstellung solcher Versuche fährt man so lange fort, bis zwei Versuche, in welchen nur um 0,1 *ccm* verschiedene Mengen Zuckerlösung angewendet wurden, Filtrate ergeben, von denen das eine kupferhaltig, das andere kupferfrei befunden wird. Die zwischen diesen beiden Mengen liegende Quantität Zuckerlösung kann als jene betrachtet werden, die gerade zur Zersetzung von 50 *ccm* Fehling'scher Lösung nothwendig ist. *Soxhlet* hat in der Regel nie mehr als 5—6 solcher Versuche angestellt, um die richtige Menge zu finden. Als Beispiel für die Ausführung einer Traubenzuckerbestimmung diene folgende von *Soxhlet* ausgeführte Bestimmung. Von einem käuflichen Stärkezucker wurden 10 *g* auf 250 *ccm* Lösung gebracht; von dieser Lösung waren 8 *ccm* erforderlich, um 50 *ccm* Fehling'sche Lösung so weit zu zersetzen, dass die blaue Farbe der Flüssigkeit verschwunden war. 50 *ccm* Fehling'sche Lösung = 23,75 *ccm*, rund 24 *ccm* 1 procent. Traubenzuckerlösung. 8 *ccm* der Zuckerlösung waren also auf 24 *ccm*, oder 83,3 *ccm* auf 250 *ccm* aufzufüllen, um eine Lösung von annähernd 1 pCt. Gehalt an Traubenzucker zu erhalten; von dieser Lösung wurden zu 50 *ccm* Fehling'scher Lösung hinzugesetzt:

20,3 *ccm* Filtrat blaugrün.
24,0 „ „ grünlich.
25,0 „ „ gelb; keine Kupferreaction.
24,5 „ „ gelb; mit Blutlaugensalz dunkelroth.
24,7 „ „ gelb; mit Blutlaugensalz hellroth.
24,8 „ „ gelb; mit Blutlaugensalz keine Kupferreaction.
Mithin verbraucht 24,75 *ccm*.

24,75 *ccm* der Zuckerlösung enthalten, da 50 *ccm* Fehling'sche Lösung durch 23,75 *ccm* 1 procent. Traubenzuckerlüsung (1 *g* in 100 *ccm*) zersetzt werden, 0,2375 *g* Traubenzucker; 250 *ccm* = 83,3 *ccm* ursprüngliche Lösung: 2,399 *g* und 250 *ccm* ursprünglicher Lösung = 10 *g* Substanz 7,20 *g*; mithin enthält die angewandte Substanz 72,0 pCt. wasserfreien Traubenzucker. Selbstverständlich kann man sich in den meisten Fällen die zwei-

fache Auffüllung, um die geeignete Concentration zu erhalten, ersparen, da man ja meistens den Zuckergehalt der Substanz annähernd kennt und es genügt, die Concentration bis auf $^1/_4$ pCt. richtig zu haben.

Bei gefärbten Flüssigkeiten lässt sich der Kupfergehalt im Filtrat schwieriger durch die Blutlaugensalzprobe erkennen; die Schwefelwasserstoffreaction, an und für sich unempfindlicher, giebt noch schlechtere Resultate. In solchen Fällen ist folgendes Verfahren einzuschlagen, welches in stark gefärbten Flüssigkeiten ebenso scharf eine geringe Kupfermenge anzeigt, als die Blutlaugensalzprobe in farblosen Flüssigkeiten; nur ist es etwas umständlicher. Man kocht das Filtrat im Becherglase mit einigen Tropfen der Zuckerlösung etwa eine Minute und lässt 3 bis 4 Minuten ruhig stehen; hierauf giesst man die Flüssigkeit aus dem Becherglase und wischt den Boden des letzteren mit einem Stück weissen Filtrirpapiers aus, das man um einen Glasstab gewickelt hat: war noch Kupfer in Lösung, so ist selbiges durch das Kochen mit Zuckerlösung als Kupferoxydul abgeschieden worden und färbt, da es sich während des kurzen Stehens zu Boden gesenkt hat, das Wischpapier roth. Grössere Mengen lassen sich schon durch den rothen Beschlag an Glaswand und Boden mit Leichtigkeit und Sicherkeit erkennen. Mittelst dieser Reaction lassen sich z. B. die Mengen des unzersetzten Zuckers in Zuckercouleur bestimmen, eine Flüssigkeit, die wohl die gefärbteste und für die Erkennung einer Farbenreaction ungünstigste sein dürfte.

Nur auf die oben beschriebene Weise sollen nach *Soxhlet* mit Fehling'scher Lösung gute Resultate zu erlangen sein, denn die allgemeine Annahme: 1 Aeq. Zucker reducire 10 Aeq. Kupferoxyd, ist, nach *Soxhlet*, durch Nichts begründet. Beim Titriren $^1/_2$ bis 1 proc. Traubenzuckerlösung mit Fehling'scher Lösung werden allerdings, wenn letztere mit dem 4fachen Volum Wasser verdünnt ist, für je 0,5 *g* Traubenzucker 101 *ccm* Fehling'sche Lösung verbraucht, also fast ebenso viel — ein Procent mehr — als dem Reductionsverhältniss von 1 : 10 entspricht. Angenommen, es würde genau die obigem Verhältniss entsprechende Menge verbraucht, lässt dies die allgemeine Schlussfolgerung zu: 1 Aeq. Traubenzucker reducirt 10 Aeq. Kupferoxyd? Mit nichten:

bei 3facher anstatt 4faccher Verdünnung wird man schon ein anderes Resultat erhalten; ein Resultat, welches mit dieser Annahme nicht mehr übereinstimmt. In noch höherem Grade wird sich dies zeigen, wenn man die Titrirungsversuche unterbricht und das Reductionsverhältniss feststellt, bevor alles Kupfer ausgeschieden ist.

Man hat eine ganze Reihe von Verhältnisszahlen, die man erhält, je nachdem man verdünntere oder concentrirtere Lösungen verwendet oder je kleiner oder grösser man den Ueberschuss der einen Flüssigkeit wählt. Das von Fehling für den Traubenzucker angegebene Reductionsverhältniss 1 : 10 ist nichts weiter als ein empirischer Titer für seine Kupferlösung, welcher Werth bei den von Fehling eingehaltenen Concentrationsverhältnissen zufällig mit dem genannten Aequivalentverhältniss ziemlich genau übereinstimmt. Man kann auch nach der Reductionswirkung einer Substanz nicht kurzhin den Gehalt an Zucker berechnen, man muss vielmehr erst die Natur des Zuckers ermitteln, bevor man eins der verschiedenen Reductionsverhältnisse für die Berechnung benützt.

Die *Soxhlet*'sche Modification der Zuckerbestimmung liefert zweifellos die genauesten Resultate, sie erfordert aber verhältnissmässig viel Zeit. Bei solchen Bestimmungen, wo es auf höchste Genauigkeit nicht ankommt, ist das folgende, von *Fr. Mohr* zuerst vorgeschlagene Verfahren zu empfehlen:

Die abgemessene Fehling'sche Lösung wird in einer Porzellanschale bis nahe zum Sieden erhitzt und dann die auf etwa $^1/_2$ pCt. Zucker gebrachte zuckerhaltige Flüssigkeit zugefügt. Es ist wesentlich, dass die trocknen Seiten der Porzellanschale nicht erhitzt werden, weshalb man diese Schale auf einen passenden Metallring setzt. Man rührt die Flüssigkeit mit einem Glasstreifen, der von Scheibenglas abgeschnitten ist, leise um, Sobald die Flüssigkeit kochend heiss ist, mässigt man die Flamme, so dass Sieden nicht mehr stattfindet, und lässt die Zuckerlösung vorsichtig auf den in der Flüssigkeit stehenden Glasstab fliessen, damit sie sich auf der Oberfläche verbreitet. Man rührt nicht um, sondern wartet 5 bis 6 Secunden lang, wo sich auf der Oberfläche ein leichtes gelbgrünliches Wölkchen zeigt, welches Kupferoxydulhydrat ist. Jetzt rührt man um, wodurch

es verschwindet, und so fährt man mit dem Zusatz der Zuckerlösung fort, bis sich in der ruhigen Flüssigkeit dieses Wölkchen nicht mehr zeigt. Der rothe Niederschlag erscheint um so dunkler, je blauer die Flüssigkeit ist, und wird mit zunehmender Zersetzung der Kupferlösung immer brennender roth. Die Farbe der Flüssigkeit zu beachten nützt nur bei ganz reinen Stoffen; bei allen natürlichen zuckerhaltigen Säften ist entweder schon Farbe vorhanden, oder sie bildet sich aus der Einwirkung des Aetznatrons auf andere Stoffe. Die Bildung der gelben Schichte von Kupferoxydul ist das einzige sichere Zeichen das Ende der Operation zu beurtheilen.

Da das Kupferoxydul sich nach einigem Erhitzen ziemlich leicht absetzt, so kann man auch noch mit chemischen Reagentien die Gegenwart von gelöstem Kupfer nachweisen, indem man eine kleine Probe abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff oder mit Salzsäure und Blutlaugensalz versetzt. Diese Prüfungen erfordern aber Zeit und Material und es ist deshalb sehr zu rathen, sich auf die obige Reaction einzuarbeiten, was nach einiger Uebung leicht gelingt.

Im Allgemeinen nimmt man an, dass 1 *ccm* der Fehling'schen Lösung entspricht

5,0 *mg* Traubenzucker,
6,7 „ Milchzucker,
4,75 „ Rohrzucker (aus dem Invertzucker berechnet).

Nach *Soxhlet* entspricht jedoch 1 *ccm* *Fehling*'scher Lösung

4,752 *mg* Traubenzucker,
5,144 „ Lävulose,
6,756 „ Milchzucker,
7,788 „ Maltose,
4,940 „ Invertzucker.

Um Rohrzucker in Invertzucker umzuwandeln, wird die Lösung desselben, welche nicht mehr als 5 bis 10 pCt. Zucker enthalten soll mit 1 bis 2 pCt. Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure 10 Minuten erhitzt, hierdurch erfolgt die Umsetzung vollständig. Die freie Säure wird sodann mit Natriumcarbonat abgestumpft.

Dextrin und Stärke können in so kurzer Zeit nicht vollständig verzuckert werden. Man muss die Lösungen derselben,

welche gleichfalls nicht viel stärker als 10procentig sein dürfen, mindestens 2 Stunden lang mit 2 pCt. Salzsäure (also 8 *g* der der officinellen Säure auf 100 *ccm* Flüssigkeit) in einem Kölbchen, das mit Rückflusskühler versehen ist, kochen oder in einer Druckflasche, wie sie Fig. 33 bis 35 darstellen, im Wasserbade — oder noch besser in einer siedenden Kochsalzlösung — erhitzen, ehe man sicher ist, dass die genannten Körper vollständig in Traubenzucker übergegangen sind. Um Wiederholungen des zeitraubenden Versuches thunlichst zu vermeiden, entnimmt man nach zweistündiger Einwirkung dem Reactionsgefässe eine zur Titration hinreichende Probe und erhitzt den Rest noch 15 Minuten. Stimmen beide Versuche überein, so kann man sicher sein, dass die Umwandlung eine vollständige war. Man darf auch nicht zu lange über die nothwendige Zeit hinaus erhitzen, da sonst die Salzsäure auf den Zucker zersetzend einwirkt und man dann zu wenig findet.

Diese Lösungen werden, bevor sie zum Titriren mit Fehling'scher Lösung benützt werden, gleichfalls nahezu neutralisirt und so verdünnt, dass sie 0,5 bis 1 pCt. Zucker enthalten. 10 Theile Traubenzucker entsprechen 9 Theilen Dextrin resp. Stärke, die gefundene Menge Traubenzucker muss deshalb mit 0,9 multiplicirt werden.

Bier, Wein, Fruchtsäfte (Säure-, Phosphorsäure- und Zuckerbestimmung).

Die Bestimmung der freien Säure in Bier, Wein und Fruchtsäften muss gewöhnlich als Tüpfelanalyse, wie unter Acetum pyrolignosum beschrieben ist, ausgeführt werden. Der natürliche Farbstoff dieser Flüssigkeiten verändert sich beim Neutralisiren derselben gleichfalls und verhindert dadurch ein deutliches Erkennen des Farbenwechsels eines etwa zugesetzten Indicators, es ist deshalb besser, man versucht es mit einem solchen gar nicht erst, sondern wendet Tüpfelanalyse an.

Bier muss vor dem Titriren erst durch Schütteln oder durch Hindurchleiten von Luft von der in demselben enthaltenen Kohlensäure befreit werden. Die freie Säure im Bier wird auf Milchsäure, welche das Aeq. 90 hat, berechnet.

Im Wein berechnet man die freie Säure auf Weinsäure, Aeq. 75.

In den übrigen Fruchtsäften berechnet man auf Apfelsäure, oder Citronensäure.

Die Phosphorsäure kann in den genannten Flüssigkeiten genau nur bestimmt werden durch Verdampfen der letzteren, Verbrennen des Extractes mit Salpeter, Aufnehmen der Asche mit Salpetersäure und Fällen mit Molybdän. Annähernd kann dieselbe ermittelt werden durch directes Titriren der Flüssigkeiten mit Uran.

Das Erkennen der Endreaction wird auch hier durch die natürlichen Farbstoffe etwas erschwert, auch ist das Vorhandensein vieler gelösten organischen Substanzen dem glatten Verlauf der Reaction nicht günstig, deshalb werden absolut sichere Resultate nicht erhalten. Theilweises Entfärben der zu titrirenden Flüssigkeiten durch Knochenkohle ist zu empfehlen, es ist aber unbedingt nothwendig, dass die zur Verwendung gelangende Knochenkohle vorher gut ausgewaschen werde.

Die Bestimmung des Zuckers geschieht mit Fehling'scher Lösung. Man misst 10 *ccm* derselben ab, setzt einige Cubikcentimeter starke Natronlauge (weil die zu titrirenden Flüssigkeiten sauer sind) und das gleiche Volumen Wasser zu, erhitzt in einem Kölbchen zum Sieden und lässt nun die Flüssigkeit, deren Zucker bestimmt werden soll, allmählig zufliessen (wie es unter Zucker angegeben ist). Rothweine müssen zuvor, mindestens zum Theil, entfärbt sein, bei Weissweinen ist dies nicht nöthig. Die gewöhnlichen Weine können titrtrt werden, ohne dass es nöthig ist, sie zu verdünnen, da sie gewöhnlich nur einige Zehntelprocente Zucker enthalten; Süssweine müssen dagegen stark verdünnt werden, ebenso Bier und Fruchtsäfte, da mehr als 0,5 pCt. Zucker die zu untersuchende Flüssigkeit nicht enthalten soll. Da durch Fehling'sche Lösung nur Traubenzucker, Invertzucker und Milchzucker (von den bekannteren Zuckerarten) reducirt wird, so muss Rohrzucker, wenn dieser titrirt werden soll, zuvor in Invertzucker umgewandelt werden. Es geschieht dies, indem der verdünnten Lösung 1 pCt. Salzsäure zugesetzt und etwa 10 bis 15 Minuten gekocht wird, wie unter „Zuckerbestimmung“ angegeben. Da Rohrzucker

Fehling'sche Lösung nicht reducirt, wohl aber Traubenzucker, so ist hierdurch die Möglichkeit geboten, nachzuweisen, ob Fruchtsäfte, Syrupe etc. nur mit Hülfe von Rohrzucker bereitet sind, oder ob denselben etwa auch (der weit billigere) Traubenzucker zugesetzt ist. Es ist dieser Nachweis besonders scharf zu führen, wenn gleichzeitig ein Polarisationsapparat mit zur Untersuchung benützt wird.

Zwei Beispiele mögen dies erläutern.

a) Ein weisser Zuckersyrup, welcher für Zwecke der Liqueurfabrikation auffallend billig angeboten wurde. Derselbe war vollkommen klar und fast farblos. beim Vermischen mit absolutem Alkohol trübte er sich ziemlich stark, beim directen Titriren mit Fehling'scher Lösung ergab er 41,6 pCt. Zucker, nach dem Invertiren durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure 71,0 pCt.

Syrupus simplex nach der Pharmakopöe bereitet, ergab dagegen beim directen Titriren nur eine Spur Zucker, nach dem Invertiren 63,1 pCt.

Es liess sich aus diesen Ergebnissen wohl mit Sicherheit folgern, dass zur Bereitung des verdächtigen Zuckersyrups etwa gleiche Theile Stärkezucker und Rohrzucker benutzt worden waren.

b) Ein ziemlich dunkelbraunroth gefärbter Himbeersyrup. Derselbe war von unangenehmem, etwas bitterem Geschmack und ziemlich dumpfigem Geruch. Beim Vermischen mit absolutem Alkohol entstand in demselben ein starker dunkelrother Niederschlag. Der Himbeersyrup lieferte 67,3 pCt. Abdampfrückstand (drei Stunden bei 105° C. getrocknet) und 0,34 pCt. Asche; beim directen Titriren ergab er 34 pCt. Zucker, beim Titriren nach dem Invertiren 54,8 pCt. Zucker.

In einem zweifellos ächten Himbeersyrup entstanden dagegen beim Vermischen mit absolutem Alkohol nur wenige weissliche Flocken, derselbe gab, auf gleiche Weise, wie der vorgedachte Himbeersyrup behandelt, 73,2 pCt. Abdampfrückstand und 0,2 pCt. Asche, vor dem Invertiren 16,6 pCt. Zucker, nach dem Invertiren 62,2 pCt. Zucker.

Auch hier konnte wohl die Gegenwart von Stärkezucker in dem verdächtigen Himbeersyrup für constatirt erachtet werden,

obgleich zu beachten ist, dass sich auch in ächtem Himbeersyrup Zucker befindet, welcher kalische Kupferlösung direct reducirt, dieser hat sich durch Einwirkung der Fruchtsäuren auf den Rohrzucker beim Erhitzen gebildet.

Die Polarisation liefert dann den unumstösslichen Nachweis der Verfälschung. Der rechts polarisirende Rohrzucker wird beim Kochen mit Säuren in schwach links polarisirenden Invertzucker umgewandelt, der gleichfalls rechts polarisirende Traubenzucker nicht. Da ferner die Rechtsdrehung, welche Traubenzucker bewirkt, verhältnissmässig viel bedeutender ist als die Linksdrehung des Invertzuckers, so ist hierdurch der Nachweis des ersteren leicht zu führen.

Es wurden bestimmte Mengen sämmtlicher 4 Syrupe so mit Wasser verdünnt, dass jede Lösung 2 pCt. des durch Titriren ermittelten Gesammtzuckers enthielt. Von jeder Lösung wurde die eine Hälfte direct polarisirt, die andere nach dem Invertiren (die invertirten Lösungen wurden mit $BaCO_3$ wieder neutralisirt).

Es polarisirten im kleinen Steeg'schen Apparat

	vor dem Invertiren:	nach dem Invertiren:
Syrup (a) mit Traubenzucker . . .	3,1° +	1,4—1,5° +
Syrupus simplex	1,5° +	0,4—0,5° —
Himbeersyrup (b) mit Traubenzucker	3,1—3,2° +	1,3° +
ächter Himbeersyrup	1,4° +	0,3—0,4° —

Die Umwandlung des Dextrins in Zucker, welche sich behufs der Bestimmung des ersteren bei Bieranalysen zuweilen nothwendig macht, erfolgt nur durch längeres Erhitzen mit Säure. Hierüber ist unter „Zuckerbestimmung“ nachzulesen.

Harn.

Das

specifische Gewicht

des Harns wird gewöhnlich mittelst Araeometer oder Piknometer bestimmt. Es kann jedoch, wie die specifischen Gewichte anderer Flüssigkeiten, auch mittelst der Pipette und einer guten Waage bestimmt werden. Man pipettirt 10, 20 oder mehr Cubikcentimeter Harn in ein tarirtes Becherglas und bestimmt das Gewicht der abgemessenen Menge. Da man weiss, welches Ge-

wicht an destillirtem Wasser die Pipette fasst, so ist danach das spec. Gewicht leicht zu berechnen.

Die

freie Säure

bestimmt man durch Titriren des Harns mit Natronlauge als Tüpfelanalyse mit Lackmuspapier, da im Harn selbst die Endreaction nicht gut wahrzunehmen ist. Die Berechnung der freien Säure erfolgt als Oxalsäure. Ein Harn, von welchem 100 *ccm* verbrauchen 2 *ccm* NaOH $^{1}/_{1000}$, enthält demnach 0,126 pCt. freie Säure. Bei dieser Bestimmung wird ein Fehler gemacht dadurch, dass die sauer reagirenden Phosphate mit titrirt werden; um die Grösse dieses Fehlers zu bestimmen muss ein ziemlich umständliches Verfahren eingeschlagen werden. Betreffs der Ausführung desselben verweise ich, da dieselbe ziemlich selten verlangt wird, auf die Lehrbücher der Harnanalyse.

Die Bestimmung der

Phosphorsäure

wird mit Uranlösung vorgenommen. 50 *ccm* Harn werden mit 10 *ccm* der unter „Phosphorsäurebestimmung“ angegebenen Lösung von Ammonacetat (oder mit soviel dieser Lösung als bei der Einstellung der Uranlösung verwendet wurde; die essigsauren Salze verzögern in etwas die Reaction, es müssen deshalb immer möglichst gleiche Mengen derselben anwesend sein) versetzt, erhitzt und mit Uranlösung titrirt. Man findet so die Gesammtphosphorsäure. Oft wird auch noch die Bestimmung der an Erden gebundenen Phosphorsäure verlangt. Um diese zu ermitteln versetzt man 100 oder 200 *ccm* Harn mit 2 *ccm* Aetzammonflüssigkeit und lässt mindestens 4 Stunden lang stehen. Phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Magnesia haben sich dann vollständig abgeschieden. Man kann nun entweder den Niederschlag abfiltriren, auswaschen (mit ammonhaltigem Waschwasser), ihn dann unter Erwärmen in Essigsäure lösen und diese Lösung titriren und so die an Kalk und Magnesia gebundene Phosphorsäure direct ermitteln oder man filtrirt ab und titrirt, nach dem Ansäuern, einen aliquoten Theil des Filtrats. Man umgeht so das Auswaschen. Die Differenz

zwischen der Gesammtphosphorsäure und der an Alkalien gebundenen ergiebt dann die an Kalk und Magnesia gebundene Phosphorsäure.

Das

Chlor

kann durch Titriren mit Silberlösung und chromsaurem Kali auch in neutralem Harn nicht bestimmt werden, denn die organische Substanz des Harns schlägt in neutraler oder schwach saurer Lösung Silber mit nieder und man verbraucht deshalb mehr Silberlösung als dem vorhandenen Chlor entspricht.

Es ist deshalb nöthig vor dem Titriren die organische Substanz zu zerstören und man verfährt dazu folgendermaassen: 5 bis 10 *ccm* Harn werden mit 1 bis 2 *g* chlorfreiem Salpeter versetzt, eingedampft, der Rückstand erst schwach, später etwas stärker geglüht (Alkalichloride verflüchtigen sich bei starker Hitze), wobei, besonders anfangs, darauf geachtet werden muss, dass nicht durch Spritzen Verluste entstehen. Gewöhnlich erhält man nach diesem Verfahren unschwer eine fast weisse Asche. Diese nimmt man mit Wasser auf, fügt tropfenweise Salpetersäure bis zur deutlich sauren Reaction zu, wobei man zur Vertreibung der Kohlensäure erwärmt und neutralisirt sodann wieder durch reines Calciumcarbonat. Nun giebt man chromsaures Kali hinzu und titrirt mit Silberlösung wie gewöhnlich. Den Ueberschuss von Calciumcarbonat lässt man hierbei in der Flüssigkeit, er stört nicht. Die Berechnung geschieht auf Chlornatrium.

Der

Harnzucker

wird in zuckerreicheren Harnen mit Fehling'scher Lösung titrirt. Man verdünnt den Harn entsprechend, lässt ihn zu der gleichfalls verdünnten und erhitzten Fehling'schen Lösung fliessen, wie unter Zuckerbestimmung angegeben ist und berechnet, indem man annimmt, dass 10 *ccm* genannter Lösung 0,05 *g* Harnzucker entsprechen. Ist der zur Untersuchung gelangende Harn von hohem spec. Gewicht mit geringem Zuckergehalt, so wird derselbe zweckmässig zuvor mit Bleiessig ausgefällt. Auf 50 *ccm* Harn genügen gewöhnlich 5 *ccm* Bleiessig. Man wäscht

den Niederschlag nicht aus, sondern nimmt vom Filtrat einen aliquoten Theil. Sehr gut lassen sich zuckerarme Harne auch mit *Knapp*'scher Lösung titriren. Diese wird bereitet durch Auflösen von 10 *g* reinem trocknen Cyanquecksilber in Wasser, Versetzen dieser Lösung mit 100 *ccm* Natronlauge von 1,45 spec. Gewicht (12 pCt.) und Auffüllen zum Liter. 20 *ccm* dieser Lösung entsprechen 0,05 pCt. Harnzucker. Zur Zuckerbestimmung verdünnt man diese Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser, erhitzt, setzt allmälig den Harn zu, der Zucker reducirt das Cyanquecksilber zu metallischem Quecksilber. Als Endreaction benützt man das Verhalten gelöster Quecksilbersalze gegen Schwefelwasserstoff resp. Schwefelammonium. In eine kleine Porzellanschale oder ein Bechergläschen giebt man einige Cubikcentimeter Schwefelammonium und bedeckt das Gefäss fest mit einem Blatt feinem Filtrirpapier. Bringt man mit Hülfe eines Glasstabes auf dieses Papier einen möglichst kleinen Tropfen Cyanquecksilberlösung, so wird Schwefelquecksilber gebildet und es entsteht auf dem Papiere ein schwarzer Fleck. In dem Maasse, als bei der Zugabe zuckerhaltigen Harnes die Quecksilberlösung reducirt wird, wird dieser Fleck heller und heller, so dass man von dem Vorschreiten der Zersetzung unterrichtet ist, endlich entsteht gar kein Fleck mehr. Diese Methode giebt Resultate, welche mit den nach Fehling erhaltenen zwar nicht ganz, aber ziemlich nahe übereinstimmen, sie ist dann sehr zu empfehlen, wenn wenig Zucker vorhanden ist und deshalb viel Urin zugesetzt werden muss, denn mit solchem Harn ist die Endreaction nach Fehling kaum zu erkennen.

Bevor zur Zuckerbestimmung in einem Harn geschritten wird, muss derselbe auf Eiweis geprüft werden. Es ist dies unerlässlich, da Eiweiss gleichfalls reducirend wirkt. Man schichtet den Harn vorsichtig auf einige Cubikcentimeter Salpetersäure, welche sich in einem Reagensglase befinden; zeigt sich an der Berührung beider Flüssigkeiten eine weisse Trübung, so ist Eiweiss vorhanden. Man versetzt dann eine neue Probe Harn, wenn er nicht schon deutlich sauer reagirt, mit einem Tröpfchen Essigsäure, erhitzt, filtrirt das Eiweiss ab und benützt das Filtrat zur Zuckerbestimmung.

Wasser.

Durch Titrifanalyse werden im Wasser gewöhnlich bestimmt Gesammthärte und bleibende Härte, kohlensaure Salze, Chlor, Salpetersäure organische Substanz; salpetrige Säure und Ammoniak werden meist colorimetrisch, die übrigen Verbindungen aber gewichtsanalytisch bestimmt. Zur Bestimmung des Chlors und der kohlensauren Salze reichen die Lösungen der Pharmakopöe aus, für die organische Substanz werden Kaliumpermangate und Oxalsäurelösung entsprechend verdünnt, für die Bestimmung der Härte aber und der Salpetersäure sind besondere Lösungen erforderlich.

Chlor

wird durch Titriren mit Silberlösung in üblicher Weise bestimmt und hierzu 100 *ccm* Wasser benützt. Von dem Indicator ist nur sehr wenig nöthig.

Die Menge der

kohlensauren Salze

vermittelt man durch Eindampfen von 500 *ccm* Wasser auf 50 *ccm* und Titriren mit Zehntelnormalsäure. Wiederholt man den Versuch, indem man den ausgeschiedenen kohlensauren Kalk abfiltrirt und das Filtrat titrirt, so erfährt man aus der Differenz die Menge des ersteren. Die Gesammtmenge der vorhandenen freien und halbgebundenen Kohlensäure kann auch bestimmt werden, durch Hinzufügen einer gemessenen Menge titrirten Barytwassers, Abfiltriren, und Messen des im Filtrat vorhandenen unzersetzten Bariumhydroxyds.

Die

organische Substanz

wird durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung zersetzt und das überschüssig zugesetzte Kaliumpermanganat mit $^1/_{100}$ Normaloxalsäure titrirt. Die Ausführung ist folgende:

100 *ccm* Wasser werden in einem Becherglase oder Kolben zum Sieden erhitzt und darin einige Zeit erhalten um etwa vorhandene Ammonsalze durch den kohlensauren Kalk zu zersetzen. Dann wird aus einer Bürette Kaliumpermanganatlösung, deren Wirkungswerth gegen $^1/_{100}$ Normaloxalsäure bekannt ist, bis zur starken Röthung und gleichzeitig 5 *ccm* verdünnte

Schwefelsäure zugesetzt und weiter gekocht. Verschwindet beim weiteren Erhitzen die rothe Farbe der Flüssigkeit, so wird von Neuem Kaliumpermanganatlösung zugefügt und damit fortgefahren, bis während 5 Minuten langem Kochen die rothe Farbe bleibt. Jetzt werden 10 *ccm* $^1/_{100}$ Oxalsäure zugefügt, die rothe Färbung wird verschwinden und nun wird mit Chamäleon von Neuem und in einem Zuge ohne weiter zu erhitzen bis zur bleibenden Röthung titrirt. Die Menge Chamäleonlösung, welche mehr verbraucht ist, als 10 *ccm* der Oxalsäure entspricht, ist durch die organische Substanz reducirt worden. Beispiel:

10 *ccm* $^1/_{100}$ Oxalsäure waren gleich 9,2 *ccm* Chamäleonlösung oder 0,00316 $KMnO_4$. Von dieser letzteren wurden für 100 *ccm* Wasser incl. Rücktitrirung nach Zusatz von Oxalsäure 11,1 *ccm* verbraucht, also 11,1 minus 9,2, für das Wasser 1,9 *ccm* Chamäleon. Diese Menge wie üblich auf 100000 Theile Wasser berechnet

$$\frac{1,9 \times 3,16}{9,2} = 0,652 \text{ Theilen } KMnO_4 \text{ pro } 100000 \text{ Theile}$$

oder, da man annehmen darf, dass im Durchschnitt ein Theil Kaliumpermanganat 5 Theilen organischer Substanz im Wasser entspricht, 3,26 Theile organischer Substanz pro 100 000 Theile Wasser. So dünne Lösungen von Kaliumpermanganat (die officinelle ist etwa auf das Dreifache zu verdünnen) und Oxalsäure, wie sie hier erforderlich sind, halten sich sehr schlecht, sie verändern ihren Titer schon nach einigen Tagen. Es ist deshalb nicht empfehlenswerth grössere Quantitäten derselben vorräthig zu halten. Man hält die gewöhnliche Chamäleonlösung und eine Normaloxalsäure, die vor Licht geschützt, sich lange unzersetzt aufbewahren lässt, vorräthig. Von letzterer verdünnt man, wenn eine Wasseruntersuchung auszuführen ist, 10 *ccm* zu 1 Liter, dann verdünnt man etwa 30 *ccm* der Kaliumpermanganatlösung zu 100 *ccm*, stellt dieselbe auf die $^1/_{100}$ Oxalsäure ein und benützt sie dann zur Titrirung des Wassers.

Härtebestimmung.

Werden Kalk und Magnesia in einem Wasser bestimmt, so ist eine weitere Härtebestimmung unnöthig, denn aus der Menge dieser beiden lassen sich die Härtegrade berechnen, genauer, als sie durch Titriren zu ermitteln sind. Das Titriren geschieht

nun meist mit Seifenlösung, neuerdings ist jedoch von *Hehner* auch ein anderes Verfahren empfohlen worden, das unten erwähnt werden soll.

Es giebt 3 Methoden zur Bestimmung der Härte des Wassers mit Seifenlösung, die geeignetste hiervon ist diejenige von *Clarke*. Man bedarf zu derselben einer Seifenlösung, von welcher 45 *ccm* genau 12 *mg* CaO in 100 *ccm* Wasser sättigen, man stellt dieselbe auf Bariumchlorid ein.

Bereitung der Seifenlösung: 10 Theile beste Oelseife (durch Betupfen einer frischen Schnittfläche derselben mit einem Tropfen Sublimatlösung überzeugt man sich, dass kein freies Alkali in derselben ist, es darf also keine Ausscheidung von rothgelbem HgO stattfinden) werden mit Alkohol von 56 Volum Procent zum Liter gelöst. Man kann sich auch aus reiner Oelsäure durch genaue Neutralisation mit Kaliumhydroxyd eine neutrale Oelseife darstellen. Diese Lösung lässt man einige Tage stehen, filtrirt dann und bestimmt den Wirkungswerth. Hierzu löst man 0,523 *g* reines trocknes Bariumchlorid ($BaCl_2 + 2H_2O$) zum Liter auf, 100 *ccm* dieser Lösung entsprechen 12 *mg* CaO.

Jetzt bringt man 100 *ccm* der Bariumchloridlösung in einen etwa 200 *ccm* fassenden Schüttelcylinder, lässt von der Seifenlösung, welche sich in einer Bürette befindet, etwa 20 *ccm* zulaufen und schüttelt kräftig, es wird sich etwas Schaum bilden, welcher aber rasch wieder zusammenfällt. Man setzt weiter Seifenlösung zu, erst in grösseren, allmälig in immer kleineren Portionen, nach jedem Zusatze kräftig schüttelnd, bis sich auf der Oberfläche ein zarter dichter Schaum in Höhe von einigen Centimetern bildet, welcher mindestens 5 Minuten sich ziemlich unverändert hält, also nicht wieder zusammenfällt. Dann liest man die verbrauchte Seifenlösung ab, sind weniger als 45 *ccm* verbraucht worden, so wird dieselbe entsprechend verdünnt. Es ist unbedingt nothwendig, dass nach stattgefundener Verdünnung noch eine Controlbestimmung ausgeführt wird. Um gleichmässige Resultate zu erhalten muss auch das Schütteln möglichst einmal wie das andere ausgeführt werden, schüttelt man einmal mehr, einmal weniger heftig, so erhält man Differenzen. Am Besten zählt man die Zahl der Armschläge.

Zur Härtebestimmung im Wasser nimmt man 100 *ccm* desselben und titrirt wie vorher, werden mehr als 45 *ccm* Seifenlösung verbraucht, so unterbricht man den Versuch, verdünnt das zu untersuchende Wasser mit dem gleichen oder doppelten Volumen destillirtem Wasser und wiederholt die Operation. Sodann berechnet man die Härtegrade aus untenstehender Tabelle. Ist das Wasser verdünnt worden, multiplicirt man entsprechend. Die Tabelle ist nothwendig, weil der Verbrauch an Seifenlösung nicht proportional den Härtegraden steigt.

Verbrauchte Seifenlösung	Härtegrade	Verbrauchte Seifenlösung	Härtegrade
3,4 *ccm*	= 0,5	26,2 *ccm*	= 6,5
5,4 „	= 1,0	28,0 „	= 7,0
7,4 „	= 1,5	29,8 „	= 7,5
9,4 „	= 2,0	31,6 „	= 8,0
11,3 „	= 2,5	33,3 „	= 8,5
13,2 „	= 3,0	35,0 „	= 9,0
15,1 „	= 3,5	36,7 „	= 9,5
17,0 „	= 4,0	38,4 „	= 10,0
18,9 „	= 4,5	40,1 „	= 10,5
20,8 „	= 5,0	41,8 „	= 11,0
22,6 „	= 5,5	43,3 „	= 11,5
24,4 „	= 6,0	45,0 „	= 12,0

Diese Härtegrade sind deutsche, d. h. 1 *mg* CaO pro 100 *ccm* = 1 Härtegrad, französische Härtegrade sind auf den kohlensauren Kalk bezogen und demnach sind 0,56 deutsche = 1,0 französischer Härtegrad.

Die nach obiger Bestimmung gefundene Härte ist die Gesammthärte, von allen vorhandenen Kalk- und Magnesiasalzen herrührend; da von diesen die kohlensauren Verbindungen sich zum grössten Theil durch Kochen abscheiden lassen, so ist es, wenn ein Wasser als Kesselspeisewasser dienen soll, zuweilen auch nöthig die bleibende oder Gypshärte zu bestimmen. Man kocht zu diesem Behufe eine gemessene Quantität des Wassers im Kolben etwa $^1/_2$ Stunde lang, lässt erkalten, füllt auf das ursprüngliche Volumen, filtrirt und bestimmt die Härte wie oben.

Da die Seifenlösung ihren Titer allmälig verändert und sich

trübt, so hat *O. Hehner* folgendes Verfahren der Härtebestimmung vorgeschlagen, eine Tabelle ist dazu nicht nöthig.

Man stellt sich eine Schwefelsäure dar, welche 0,80 SO_3 im Liter enthält, also $^2/_{100}$ normal ist und eine ebenso starke Lösung von Natriumcarbonat, also 1,06 *g* reines frisch geglühtes Natriumcarbonat zum Liter; je 1 *ccm* dieser Lösungen neutralisirt oder fällt 0,001 *g* $CaCO_3$. 100 *ccm* des zu prüfenden Wassers werden mit Phenacetolin, Methylorange oder Cochenille versetzt, nahe zum Sieden erhitzt und mit Normalsäure neutralisirt. Jeder Cubikcentimeter zeigt 1° vorübergehender Härte an, berechnet auf 100,000 Theile. Andere 100 *ccm* werden mit einem Ueberschusse der Normalsodalösung in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand mit frisch ausgekochtem, destillirtem Wasser aufgenommen, filtrirt und das heisse klare Filtrat mit der Normalsäure titrirt. Die Menge des angewandten Alkalis nach Abzug der verbrauchten Säuremenge zeigt die bleibende Härte an, ausgedrückt in ihrem Aequivalente zu kohlensaurem Kalk.

Diese Härtegrade sind französische, um sie in deutsche zu verwandeln, müssen sie mit 0,56 multiplicirt werden.

Salpetersäure.

Die genaueste Bestimmung der Salpetersäure im Wasser ist die als Stickoxyd, dieselbe ist jedoch umständlich und zeitraubend. Die volumetrische Bestimmung nach Trommsdorf ist weit weniger genau, aber für die meisten Zwecke genügend. Ich gebe die Beschreibung derselben nach dem empfehlenswerthen Werke über Wasseranalyse von *Kubel-Tiemann:*

Man versetzt 25 *ccm* des zu prüfenden Wassers schnell mit 50 *ccm* reiner, concentrirter Schwefelsäure; das Gemisch erwärmt sich von selbst so stark, dass jedes weitere Erhitzen von aussen unnöthig ist. Darauf lässt man unter Umschütteln und ohne Verzug von einer verdünnten Indigolösung so viel hinzufliessen, dass die Flüssigkeit dadurch bläulich grün gefärbt erscheint. Bei einem zweiten, sonst genau eben so angestellten Versuche fügt man die auf diese Weise ermittelte ungefähre Menge der zu verbrauchenden Indigolösung auf einmal hinzu und titrit wieder bis zur Grünfärbung. Man verbraucht zum zweiten Mal meist etwas mehr Indigolösung und verbessert dadurch einen Fehler, welcher bei dem Vorversuche durch zu langsames Mani-

puliren entstanden sein kann. Der Wirkungswerth der Indigolösung ist unter vollständig gleichen Bedingungen mit Hülfe einer Salpeterlösung von bestimmtem Gehalt festgestellt worden; man wählt eine solche Concentration; dass 6 bis 8 *ccm* derselben einem Milligramm Salpetersäure (N_2O_5) entsprechen.

Wenn man die verbrauchten Cubikcentimeter Indigolösung mit 4 multiplicirt und das Product durch die Anzahl Cubikcentimeter dieser Lösung, welche 1 *mg* Salpetersäure anzeigen, dividirt, so erhält man die in 100,000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Salpetersäure.

Enthält ein Wasser in 25 *ccm* mehr als 3 oder höchstens 4 *mg* Salpetersäure, so muss man es mit salpetersäurefreien destillirtem Wasser entsprechend verdünnen, ehe man die endgültige Bestimmung darin ausführt; das hierbei gewonnene Resultat ist mit dem Verdünnungscoefficienten zu multipliciren.

Die blaugrüne Färbung, durch welche die beendigte Zersetzung von Salpetersäure angezeigt wird, rührt von einigen im Ueberschuss hinzugesetzten Tropfen Indigolösung her. Da die Oxydationsproducte des Indigos nicht farblos, sondern bräunlich gelb sind, so ist ein scharfes Erkennen der Endreaction nicht immer leicht.

Die

salpetrige Säure und das Ammoniak

werden im Wasser zuvörderst qualitativ nachgewiesen und dann wenn nöthig, colorimetrisch bestimmt.

Hierzu dient für die salpetrige Säure die Zinkjodidstärkelösung und verdünnte Schwefelsäure, für das Ammoniak *Nessler*'s Reagens. Vergleicht man die in einem bestimmten Quantum Wassers hervorgebrachte Farbenreaction mit einer solchen, die in einer Lösung von bekannter Stärke auftritt, so lässt sich daraus der Gehalt des untersuchten Wassers an den genannten Verbindungen annähernd ermitteln.

Bei den obigen Berechnungen ist überall 1 Theil pro 100,000 Theilen Wasser berechnet worden, soll angegeben werden, wie viele Milligramm des betreffenden Körpers pro Liter Wasser vorhanden sind, wie es zuweilen verlangt wird, so ist dies im Verhältniss 1 zu 1,000,000, es sind also die obigen Zahlen mit 10 zu multipliciren.

Z.

Gedruckt bei Julius Sittenfeld in Berlin W.

